

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXVI.

I. *Ueber die Bestimmung der Temperatur und
Wärmeleitung fester Körper;*
von Chr. Langberg aus Christiania.

So bedeutende Fortschritte auch die mathematische Theorie der Wärmeerscheinungen durch die analytischen Untersuchungen von Fourier, Poisson u. A. gemacht hat, so läßt sich doch nicht läugnen, daß sie auf die Erweiterung unserer physikalischen Kenntnisse der Wärmephänomene nur einen beschränkten Einfluß gehabt haben, und nur wenige von den durch die mathematische Theorie angegebene Resultate sind durch Versuche nachgewiesen und bestätigt worden. Der Grund liegt wohl größtentheils in dem Mangel genauer Methoden, die Temperaturveränderungen fester Körper zu bestimmen, ohne sich dadurch zu viel von den Bedingungen der mathematischen Theorie zu entfernen.

So lehrt zum Beispiel die mathematische Analyse, daß man eins der wichtigsten Elemente der Wärmeerscheinungen, nämlich das Leitungsvermögen fester Körper, dadurch bestimmen könne, daß man das eine Ende einer sehr dünnen und langen, homogenen cylindrischen oder prismatischen Stange aus dem betreffenden Körper mit einer constanten Wärmequelle in Verbindung setzt, und die Temperatur dieser Stange in verschiedenen Abständen von dem erwärmten Ende beobachtet; die Ueberschüsse der beobachteten Temperaturen über die Temperatur der umgebenden Luft, nachdem ein Gleichgewicht der Temperatur eingetreten ist, nehmen dann in geometrischem Verhältnisse ab, wenn die Abstände der beobachteten Punkte um gleiche Unterschiede wachsen.

Zur Bestätigung dieses Gesetzes sind erst von Biot ¹⁾, später von Despretz ²⁾ Versuche angestellt worden; besonders die letzteren — so weit sie bekannt gemacht sind — scheinen mir aber gerade das Entgegengesetzte zu zeigen von dem was sie beweisen sollen, da die Temperaturen in den meisten Fällen viel schneller abnehmen, als nach der geometrischen Progression der Fall seyn müßte, und die Unterschiede zwischen den berechneten und beobachteten Werthen zu constant sind, um als bloße Beobachtungsfehler angesehen werden zu können. Der Grund dieses Unterschiedes kann nun erstens darin liegen, daß bei der mathematischen Herleitung des oben genannten Gesetzes, das Newton'sche Gesetz der Abkühlung zu Grunde gelegt wird, wonach die Geschwindigkeit der Abkühlung eines erwärmten Körpers dem Ueberschuß seiner Temperatur über die der Luft proportionirt ist, was nur bei sehr geringem Temperaturunterschiede annähernd richtig ist (und in den oben erwähnten Versuchen steigt dieser Unterschied auf 60° bis 70° C.); zweitens wird auch die Unveränderlichkeit der Wärmeleitungsfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen vorausgesetzt, was gewiß nicht wahrscheinlich ist; ferner verlangt die Theorie, daß die erwärmte Stange unendlich dünn sey, oder wenigstens so dünn, daß die Temperatur in jedem Punkte eines normalen Querschnitts der Stange dieselbe sey.

Nun aber hat Despretz zu seinen Versuchen prismatische Stangen angewendet, deren quadratischer Querschnitt 21 Millimeter Breite hatte; in diese wurden an mehreren, 10 Millimeter von einander entfernten Stellen Löcher eingebohrt, von 6 Millimet. Durchmesser und 14 Millimet. Tiefe. Nachdem die Stange in horizontale Lage gebracht war, wurden diese Löcher mit Quecksil-

1) *Traité de physique*, T. IV, p. 670 u. f.

2) *Annales de chimie et de physique*, T. XXXVI, p. 422. — *Traité élémentaire de physique*, p. 210 u. f.

ber gefüllt, und in jedes die Kugel eines Thermometers gestellt, dessen Temperatur, nachdem sie stationär geworden war, als die Temperatur des durch den Mittelpunkt des Loches gehenden Querschnitts der Stange angenommen wurde. Da der Querschnitt der eingebohrten Vertiefungen nahe $\frac{1}{3}$ des ganzen Querschnitts der Stange betrug, hat man wohl auch Grund zu befürchten, daß diese großen und häufigen Unterbrechungen der Continuität der Stangen nicht unwesentliche Störungen in der Bewegung und Vertheilung der Wärme hervorbringen konnten. Man sieht folglich, daß die bei den Versuchen angewendete Methode nur höchst unvollkommen die von der Theorie gestellten Bedingungen erfüllte, und es bleibt daher noch unbestimmt, ob die beobachteten Abweichungen von dem theoretischen Gesetz nur einer fehlerhaften Beobachtungsmethode oder einem Mangel der Theorie zuzuschreiben seyen.

Die Wichtigkeit oben genannten Gesetzes, sowohl als Basis für die mathematische Theorie der Wärmeerscheinungen, als wegen seiner Anwendung für die Bestimmung der Leitungsfähigkeit fester Körper, schien mir groß genug, um zu versuchen, ob man nicht eine Methode finden könnte, wodurch die oben angezeigten Uebelstände entfernt würden. Hierzu wäre also erforderlich, daß man den Unterschied der Temperatur der Stange und der umgebenden Luft für so kleine Temperaturüberschüsse der ersteren, für welche das Newton'sche Gesetz der Abkühlung noch ganz genau ist, scharf bestimmen könnte, und zwar für beliebig kleine Durchmesser der Stangen, und ohne die Continuität derselben durch eingebohrte Vertiefungen zu unterbrechen. Die Thermosäule schien mir hierzu ein brauchbares Mittel darzubieten, und durch die Vorrichtungen, die in dem Folgenden beschrieben werden sollen, hoffe ich, daß dieselbe zur Beobachtung der in den festen Körpern stattfindenden freien Wärme ein viel genaueres Meßwerkzeug

werden kann, als irgend einer der bisher angewandten Apparate.

Die Versuche, zu deren Beschreibung ich jetzt übergehe, wurden in dem physikalischen Cabinet des Hrn. Prof. Magnus angestellt, der die Güte hatte, mir die hiezu nöthigen Apparate anzuvertrauen, und dessen freundlicher Leitung der glückliche Erfolg dieser Untersuchungen größtentheils zugeschrieben werden kann.

Durch verschiedene Vorversuche hatte ich gefunden, daß man immer dieselbe Ablenkung der Multiplicatornadel bekam, wenn das eine Ende einer aus wenigen Elementen bestehenden Thermosäule in gleichförmige Berührung mit einem Körper von constanter Temperatur gebracht und mit gleicher Kraft gegen denselben angedrückt wurde. Es dauerte jedesmal 2 bis $2\frac{1}{2}$ Minuten ehe die Multiplicatornadel zur Ruhe kam, und die Berührung konnte dann beliebige Zeit verlängert werden, ohne daß sich der Stand der Nadel merklich änderte.

— Um die Berührung stets gleichförmig zu machen, was bei einer, aus mehreren Elementen bestehenden Säule immer sehr schwierig oder beinahe unausführbar ist, liefs ich mir eine nur aus zwei Elementen, Wismuth und Antimon, bestehende Säule verfertigen, die also an jedem Ende nur eine Löthstelle hatte. Die Enden waren facetenartig abgefeilt, so daß jedes Ende eine rectangulaire Fläche von 1,7 Millimet. Länge und 0,7 Millimet. Breite darbot. Die Länge der ganzen Säule betrug 36,3 Millimeter, und die einzelnen Stäbchen waren sehr dünn, nämlich 1,7 Millimet. breit und 1,0 Millimet. dick.

Auf einem starken horizontalen, mit einer Eintheilung versehenen Brette waren drei Ständer befestigt, von welchen jeder an einem gabelförmigen Arm zwei verticale, einander gegenüberstehende und in feine Spitzen auslaufende Glasstäbchen trugen, zwischen welchen die zu untersuchenden Metallstäbe parallel dem eingetheilten horizontalen Brette, in einer Höhe von etwa 24 Centimet.

über demselben festgeklemmt wurden; ein vierter Ständer am Ende des Brettes diente dazu, das kalte Ende der Stange während der Versuche durch eine Zwingschraube unverrückt festzuhalten. Um eine für längere Zeit constante Wärmequelle zu erhalten, geschah die Erwärmung des einen Endes der Stange durch kochendes Wasser, und die Stange ging durch einen Kork, der in eine unter der Oberfläche des Wassers im Kochgefäße angebrachte Oeffnung eingesteckt wurde.

Durch zwei doppelte polirte Messingschirme, die durch eine in ihrer Mitte angebrachte Oeffnung die Stange durchgehen ließen, wurde die Thermosäule und der zu untersuchende Theil der Stange gegen die Strahlung der Wärmequelle geschützt. Das Stativ der Säule wurde auf einen Schlitten festgeschraubt, der sich längs dem eingetheilten horizontalen Brette und parallel der Metallstange verschieben ließ, wodurch der gegenseitige Abstand der verschiedenen Punkte der Stange, deren Temperatur beobachtet wurde, leicht und genau bestimmt werden konnte. Um die Thermosäule jedesmal mit derselben Kraft gegen die Stange anlegen zu können, war in dem lothrechten Stiel des Stativs eine Spiralfeder angebracht, welche die Säule in die Höhe hob und gegen die untere Seite der Stange andrückte; die Säule konnte ferner in gegen die Stange senkrechter Richtung derselben genähert oder von derselben entfernt werden.

Die Beobachtungen selbst wurden auf folgende Weise angestellt. Nachdem die Stange überall eine unveränderliche Temperatur angenommen hatte, was gewöhnlich erst nach Verlauf von $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden geschah, wurde der Schlitten, worauf die Säule festgeschraubt war, gegen die Stange geschoben, bis das obere Ende der vertical gestellten Säule gerade unter die Stange kam; die Säule wurde dann durch die Spiralfeder des Stativs in die Höhe gehoben und gegen den zu untersuchenden Punkt der Stange gedrückt. Die Nadel des Multiplicators ward au-

genblicklich abgelenkt. Ich wartete bis sie nach Verlauf von etwa zwei Minuten zur Ruhe kam, und nach notirter Ablenkung wurde die Säule wieder von der Stange entfernt. Nach jeder Beobachtung wartete ich gewöhnlich etwa 4 Minuten ehe ich die Säule wieder in Berührung mit der Stange brachte, theils um die Nadel des Multiplicators wieder auf Null kommen zu lassen, theils um der möglicherweise durch die Berührung der Säule hervorgerufenen Störung des Temperaturgleichgewichts der Stange Zeit zur Ausgleichung zu geben. Dafs eine solche Störung jedenfalls sehr gering war, ward dadurch bewiesen, dafs mehrere unmittelbar nach einander an derselben Stelle gemachte Beobachtungen immer sehr nahe identische Resultate gaben, oder Differenzen, die innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler fielen. Selbst nach ein bis zwei Stunden fortgesetzten Beobachtungen war die vermöge einer Wärmeableitung durch die Säule hervorgerufene Störung entweder ganz unmerklich oder äufserst gering, wenigstens wenn die Beobachtungen so angestellt wurden, dafs ich immer von einer weniger erwärmten Stelle zu einer mehr erwärmten überging, und nach der letzten Beobachtung an der wärmsten Stelle etwa eine Viertelstunde wartete, ehe ich wieder mit der Beobachtung des entferntesten Punktes anfang. Diese jedenfalls bei häufig und lange Zeit fortgesetzten Beobachtungen doch zu befürchtende Fehlerquelle konnte aber leicht dadurch entfernt werden, dafs man nur die ersten Ausschläge der Multiplicatornadel statt der Ablenkungen beobachtete, wodurch die Dauer der Berührung bis auf wenige, etwa 10 bis 12, Secunden vermindert wurde, und überhaupt viel Zeit erspart werden konnte.

Die Trägheit meiner Multiplicatornadel hat mich hauptsächlich bewogen bei meinen Versuchen nicht die Ausschläge, sondern die festen Ablenkungen der Nadel zu benutzen.

Was man bei diesen Versuchen unmittelbar beob-

achten will, ist der Ueberschuß der Temperatur der Stange über die der umgebenden Luft, welcher der Intensität des thermo-elektrischen Stromes proportionirt angenommen wird, wenn das eine Ende der Säule die Temperatur der Stange, das andere Ende die der Luft hat. Nun könnte man aber gegen die Genauigkeit der Methode einwenden, es wäre zu befürchten, daß die von der Stange während der Berührung abgeleitete Wärme sich nach und nach zu dem anderen Ende der Säule fortpflanzte und die Temperatur dieses Endes erhöhte, wodurch die beobachteten Temperaturunterschiede zu gering ausfallen müßten. Nachstehende Beobachtungsreihen zeigen aber, daß die Nadel ihren Stand im Verlauf von mehr als einer halben Stunde nicht im Geringsten veränderte, obschon die Säule während der ganzen Zeit in fortwährender Berührung mit der Stange war.

1.

Uhr.	Ablenkung.
1 ^h 34'	19°,4
36	18,9
38	18,7
39	18,8
40	18,9
41	18,8
43	19,0
53	19,5
56	19,3

2.

Uhr.	Ablenkung.
3 ^h 18'	18°,7
22	18,7
24	18,6
25	18,6
27	18,5
28	18,6
33	18,7
36	18,7
44	18,7
50	18,8
52	18,7

In der ersten dieser beiden Reihen hat die Ablenkung anfangs etwas abgenommen, aber nur um wieder auf ihre erste Gröfse zurückzukommen, und die kleinen Schwankungen der Nadel haben also nur ihren Grund in der durch Schwankungen der Lufttemperatur hervorgerufenen Veränderung der Temperatur der Stange. In der zweiten Reihe hat die Nadel drei Viertelstunden lang ihren Stand ganz unverändert behalten.

Der mir zu Gebote stehende Multiplicator war etwas

träge, die Zeit einer Doppelschwingung des Nadelsystems war $26\frac{1}{4}$. Er wurde, nach Melloni's Methode, mittelst der Thermosäule graduirt, und es ergab sich, daß schon bei Ablenkungen, die 6 Grad überschritten, die Intensität des elektrischen Stromes nicht mehr den Ablenkungen proportionirt waren, während bei den Melloni'schen Multiplicatoren diese Proportionalität sich beiläufig bis 20° erstreckt. Bei der Graduierung des Multiplicators sowohl als bei den späteren Versuchen zeigte sich ein Uebelstand, dessen wahren Grund nebst Mittel zu seiner Beseitigung ich vergebens gesucht habe. Die Nadel des Multiplicators veränderte nämlich fortwährend ihren Stand, so daß, wenn sie bei dem Anfang der Beobachtungen genau auf Null eingestellt war, sie nach beendigten Versuchen bald rechts, bald links vom Nullpunkt zur Ruhe kam, und von einem Tag bis zum andern oft eine Abweichung von mehreren Graden zeigte. Ich vermuthete sogleich, daß die in den umschließenden Glas cylinder möglicherweise stattfindenden Luftströmungen die Hauptursache dieser Bewegungen seyen, und liefs daher die Nadel so viel wie möglich luftdicht einschließen, ohne daß aber die Bewegungen dadurch merklich verringert wurden. Stand der Zeiger rechts vom Nullpunkt und legte ich die Hand auf die rechte Seite des umschließenden Glas cylinders, so wanderte die Nadel nach Verlauf von wenigen Secunden nach der linken Seite, und konnte auf diese Weise oft bis zu einer Abweichung von 4 bis 6 Graden links gebracht werden. Nahm ich die Hand wieder weg, so ging die Nadel nach einiger Zeit wieder auf ihre frühere Stelle rechts vom Nullpunkt zurück. Aehnliche Erscheinungen fanden statt, wenn der Zeiger ursprünglich links vom Nullpunkt stand und ich die Hand auf die linke Seite des Glas cylinders legte. Dagegen habe ich mehrmals, statt die Hand auf den Glas cylinder zu legen, diesen mittelst der Flamme einer Spirituslampe erwärmt, ohne daß dadurch ein merklicher

Rückgang der Nadel bewirkt wurde, wenigstens nicht so groß wie bei der Auflegung der Hand. Die durch die Hand bewirkte Erwärmung des Glases scheint also nicht die Ursache der erwähnten Erscheinung zu seyn; eben so wenig ist sie in dem das Multiplicatorgewinde bildenden Kupferdraht zu suchen, da ein gewöhnlich vorkommender magnetischer Zustand einzelner Theile desselben zu einer Störung ganz anderer Art Anlaß giebt. Ich habe mich übrigens durch specielle Versuche überzeugt, daß mein Multiplicatorgewinde keinen störenden Einfluß dieser Art ausübte.

Die durch Temperaturveränderungen hervorgebrachte ungleiche Ausdehnung des Messingständers, an dem der das Nadelsystem tragende einfache Coconfaden befestigt war, bewirkte auch häufig eine Excentricität des Zeigers, die eine mitwirkende Ursache zu diesen Wanderungen der Nadel seyn möchte.

Obschon ich sowohl bei der Graduirung des Multiplicators, als bei den folgenden Versuchen immer sorgfältig den Stand der Nadel controlirt habe, macht doch diese Unruhe derselben in Verbindung mit dem Umstand, daß die zur Graduirung gebrauchten Argand'schen Lampen nur für kurze Zeit eine ganz constante Wärmestrahlung darboten, daß ich die Genauigkeit der nachstehenden Intensitätstafel nur bis auf ein oder höchstens zwei Zehntelgraden verbürgen kann.

Tafel des Verhältnisses zwischen der Intensität des elektrischen Stromes und den entsprechenden Ablenkungen der Nadel meines Multiplicators.

Ablenk.	Kraft.	Diff.	Ablenk.	Kraft.	Diff.	Ablenk.	Kraft.	Diff.
1°	1,0	1,0	7°	7,1	1,1	13°	14,2	1,3
2	2,0	1,0	8	8,2	1,2	14	15,5	1,3
3	3,0	1,0	9	9,4	1,2	15	16,8	1,3
4	4,0	1,0	10	10,6	1,2	16	18,1	1,3
5	5,0	1,0	11	11,8	1,2	17	19,4	1,3
6	6,0	1,0	12	13,0	1,2	18	20,7	1,3
7	7,1	1,1	13	14,2	1,2	19	22,0	1,3

Ablenk.	Kraft.	Diff.	Ablenk.	Kraft.	Diff.	Ablenk.	Kraft.	Diff.
19°	22,0	1,4	27°	33,7	1,7	35°	51,0	2,8
20	23,4	1,4	28	35,4	1,8	36	53,8	3,0
21	24,8	1,4	29	37,2	1,9	37	56,8	3,2
22	26,2	1,4	30	39,1	2,0	38	60,0	3,3
23	27,6	1,4	31	41,1	2,1	39	63,3	3,4
24	29,0	1,5	32	43,2	2,4	40	66,7	3,5
25	30,5	1,6	33	45,6	2,7	41	70,2	3,6
26	32,1	1,6	34	48,3	2,7	42	73,8	
27	33,7	1,6	35	51,0				

Weiter als bis 42° habe ich die Graduirung nicht fortgesetzt, weil ich überhaupt nur kleine Temperaturunterschiede zu messen beabsichtigte, und weil die Kräfte bei gröfseren Ablenkungen so schnell zunehmen, dafs die unvermeidlichen Beobachtungsfehler auf die Genauigkeit der Versuche einen zu grofsen Einflufs haben würden. Wo ich gröfsere Temperaturunterschiede zu messen wünschte, habe ich vorgezogen eine Widerstandsrolle in die Kette einzuschalten, um dadurch die Ablenkungen der Nadel innerhalb der Gränzen der Tafel zu bringen.

Ehe ich zur Discussion der eigentlichen Versuche übergehe, wird es gut seyn sich eine vorläufige Idee zu bilden von dem Grade der Genauigkeit, die bei dieser Art von Versuchen überhaupt zu erreichen ist, oder von der Gröfse des Beobachtungsfehlers, der bei den von mir angestellten Versuchen befürchtet werden mufs.

- 1) So eben habe ich gesagt, dafs ich die Genauigkeit der Intensitätstafel nur bis etwa ein Zehntelgrad verbürgen kann.
 - 2) Der Multiplikator ist nur in ganze Grade eingetheilt, und obwohl die Ablesungen mittelst einer Lupe gemacht wurden, kann doch der Fehler einer einzelnen Ablesung auf 0,1 bis 0,2 Grade geschätzt werden.
 - 3) Die früher besprochenen Veränderungen in dem Stande des Nullpunkts der Nadel lassen auch immer einen Fehler von etwa 0,1 Grad befürchten.
- Den durch diese drei, hauptsächlich in Unvollkom-

menheiten meines Multiplicators liegenden Fehlerquellen (die also gegen die Brauchbarkeit der Methode im Allgemeinen nichts beweisen können), zusammen hervorgebracht etwaigen Fehler einer einzelnen Beobachtung schätze ich daher auf 0,4 bis 0,5 Grad.

4) Die größte Unsicherheit in den erhaltenen Resultaten entsteht aber durch die Schwankungen der Temperatur der Luft im Zimmer, und die durch die stetigen Luftströmungen hervorgebrachte partielle Erwärmung und Erkältung einzelner Stellen der bei den Versuchen angewandten Metallstangen; ein Uebelstand, der besonders bei Beobachtung sehr kleiner Unterschiede zwischen der Temperatur der Stange und der der Luft, und bei dem geringen Durchmesser der ersteren von großem Einfluss ist. — Die Größe des hiedurch hervorgebrachten Unterschiedes zwischen zweien Beobachtungen an derselben Stelle ist natürlich von der Veränderlichkeit der Lufttemperatur abhängig; selten übersteigt er jedoch einen Grad, wenn nicht die Umstände so ungünstig waren, dass überhaupt die ganze Beobachtungsreihe verworfen werden musste. Durch Vielfältigung der Beobachtungen kann indessen diese Fehlerquelle ziemlich eliminirt werden, und der hieraus entspringende Fehler in den später mitzutheilenden Versuchen mag wohl höchstens 0,5 betragen ¹⁾).

So lange also die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werthen des Temperaturüber-

1) Melloni sagt (*Annales de chim. et de phys.*, LIII, p. 29) von dem Grade der Genauigkeit, die bei Beobachtungen mit der Thermosäule über die strahlende Wärme erreicht wurde, dass bei seinen Versuchen die Unterschiede zwischen verschiedenen Beobachtungen derselben Wärmestrahlung oft Null waren, bisweilen 0,5, und nie über einen Grad. Also scheint der zu befürchtende Fehler einer einzelnen Beobachtung bei meinen Versuchen nicht viel größer zu seyn als bei Beobachtungen über die strahlende Wärme.

schusses der Stange nicht einen bis anderthalb Grad übersteigen, kann daraus noch nichts gegen die Richtigkeit der Theorie gefolgert werden.

Eine Aenderung von einem Grad in der Ablenkung entspricht aber einem verschiedenen Intensitätsunterschied je nach der Gröfse der Ablenkung. Zwischen 0° und 20° zeigt im Mittel 1° Unterschied in der Ablenkung eine Veränderung der Intensität von 1,17, zwischen 20° und 30° von 1,71, und zwischen 30° und 40° von 2,76. Durch Versuche, die später angegeben werden, habe ich gefunden, dafs bei meiner Säule und meinem Multiplicator ein Unterschied in der Intensität des thermo-elektrischen Stromes gleich 1 einem Temperaturunterschied von $0^{\circ},133$ C. entspricht. Der zu befürchtende Beobachtungsfehler wird also, selbst bei den gröfsten Ablenkungen, nicht etwa $0^{\circ},4$ C. übersteigen. In der That hat er auch nie, selbst unter den ungünstigsten Umständen diese Gränze erreicht.

Die Metalle, die ich zu meinen Versuchen angewendet habe, sind Kupfer, Stahl, Zinn und Blei; sie waren alle zu cylindrischen Drähten oder dünnen Stäben ausgezogen, und ihre Länge so grofs, dafs selbst in der Mitte des Stabes kein Einflufs der Wärmequelle mehr zu spüren war; nur bei dem besser leitenden Kupferdraht war eine Erwärmung bis gegen das Ende hin zu bemerken. Da mein Zweck bei diesen Versuchen mehr die Bestätigung des analytischen Gesetzes und die Prüfung der Methode des Experiments, als die Bestimmung der Leitungsfähigkeiten der angewendeten Substanzen war, so liefs ich den Stäben ihre metallische Oberfläche; bei den drei erstgenannten Metallen blieb die Oberfläche während der Versuche ziemlich rein und blank; allein der Bleidraht hatte sich bald mit einem Oxydhäutchen überzogen, das nach jeder Erwärmung dicker wurde.

Versuche mit dem Kupferdraht. Durchmesser des Drahtes = 5,87 Millimeter. Länge des Drahtes = 1,42 Meter.

I.

Mittlere Temperatur der Luft +19°,78 C.

x	Ablenkung.	Kraft		A
		beobacht.	berechn.	
4	26°,95	33,62	33,95	-0,33
6	21,3	25,22	24,78	+0,44
8	16,1	18,23	18,08	+0,15
10	12,1	13,12	13,19	-0,17
12	8,9	9,28	9,63	-0,35
14	7,1	7,21	7,03	+0,18

Bezeichnet man die mit dem Temperaturüberschuss proportionale Stromstärke durch i , und durch x die von einem beliebigen Anfangspunkte gerechneten Abscissen, positiv von dem wärmeren gegen das kältere Ende der Stange, bedeutet ferner ω den normalen Querschnitt des Stabes oder Drahtes, ε den Perimeter dieses Querschnittes, k die innere, p die äußere Wärmeleitungsfähigkeit des Körpers, den man untersuchen will, und setzt man

$$\frac{\varepsilon p}{\omega k} = g^2,$$

so ist bekanntlich der analytische Ausdruck für die Wärmevertheilung:

$$i = a \cdot 10^{\frac{g}{m} \cdot x} \quad (A)$$

wenn $m = 2.302585$ der Modulus der natürlichen Logarithmen ist. Aus dieser Gleichung findet man:

$$\log i = \log a - \frac{g}{m} x \quad (B)$$

Die obigen Beobachtungen geben:

$$\log i = 1,80450 - 0,06842 x.$$

Die Einheit der Abscissen in dieser und in allen folgenden Versuchsreihen ist gleich 40 Millimeter.

Die mit diesen Werthen der Constanten berechneten Werthe von i stimmen, wie man sieht, sehr gut mit den beobachteten, da der größte Unterschied beider nur

0,4 oder 0°,06 C. beträgt. Bei so kleinem Temperaturüberschusse, wie in dieser Versuchsreihe, wo der grösste Ueberschuss nicht über 4°,5 C. steigt, scheint also das Gesetz der geometrischen Progression ganz genau zu seyn.

II.

Mittlere Lufttemperatur 19°,54.

x	Ablenkung.	i		A
		beobacht.	berechn.	
4	25°,97	32,05	32,60	-0,55
6	19°,70	22,48	22,57	-0,09
8	14°,15	15,70	15,63	+0,07
10	10°,45	11,14	11,07	+0,07
12	7°,55	7,71	7,66	+0,05
14	4°,97	4,97	5,31	-0,34

$$\log i = 1,83275 - 0,07987 x.$$

Auch hier findet eine fast vollständige Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Temperaturüberschüssen statt.

III.

Mittlere Lufttemperatur 12°,63.

x	Ablenkung.	i		A
		beobacht.	berechn.	
0	41°,97	70,60	70,35	+0,25
2	33°,60	47,22	47,54	-0,32
3	29°,93	38,97	39,08	-0,11
6	18°,95	21,93	21,70	+0,23
9	11°,17	12,00	12,06	-0,06

$$\log i = 1,84727 - 0,08512 x.$$

IV.

Mittlere Lufttemperatur 19°,41.

x	Ablenkung.	i		A
		beobacht.	berechn.	
0	41°,03	70,55	70,52	+0,03
1	38°,07	60,23	59,73	+0,50
2	34°,67	50,11	50,59	-0,48
6	21°,87	26,02	26,04	-0,02
9	14°,27	15,85	15,82	+0,03

$$\log i = 1,84833 - 0,07212 x.$$

Mittlere Lufttemperatur 16°,25.

x	Ablenkung.	i		Δ
		beobacht.	berechn.	
0	42°,18	74,45	73,94	+0,51
6	21,37	25,32	25,70	-0,38
9	13,75	15,18	15,15	+0,03
12	8,65	8,98	8,93	+0,05

$$\log i = 1,86890 - 0,07651 x.$$

Da der Unterschied zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von i in keiner von diesen fünf Versuchsreihen über 0,5 beträgt oder 0°,07 C., so scheint dadurch das Gesetz der Wärmevertheilung, wenigstens für Temperaturüberschüsse, die 70,0 oder beiläufig 10° C. nicht übersteigen, in Bezug auf Kupfer völlig bestätigt. Um zu sehen, ob dieses auch für etwas höhere Temperaturen der Fall sey, habe ich in die Thermokette eine Widerstandsrolle, bestehend aus einem sehr dünnen, 25 Fufs langen Kupferdraht, eingeschaltet. Der Widerstand dieser Rolle ist aus mehreren Versuchen gleich 4,922 gefunden, wenn der Widerstand der Säule und des Multipliers ohne Rolle gleich Eins ist; also verhält sich die Stromstärke, wenn kein Widerstand eingeschaltet ist, zu der Stromstärke im entgegengesetzten Falle wie $1 + 4,922 : 1$, oder sie ist 5,922 Mal so groß. Auf diese Weise wurden folgende zwei Versuchsreihen angestellt:

VI.

Mittlere Lufttemperatur 19°,60.

x	Ablenkung.	i		Δ
		beobacht.	berechn.	
0	22°,71	27,19	27,58	-0,39
2	16,97	19,26	19,28	-0,02
3	10,93	11,72	11,26	+0,46
6	6,38	6,42	6,58	-0,16

$$\log i = 1,51841 - 0,07780 x.$$

Der Anfangspunkt der Abscissen in den früheren Beobachtungen entspricht der Abscisse $x=3$ in dieser und der folgenden Versuchsreihe.

VII.

Mittlere Lufttemperatur 20°,75,

x	Ablenkung.	i		A
		beobacht.	berechn.	
0	22°,56	27,07	27,33	-0,26
2	16,55	18,72	18,81	-0,09
3	10,44	11,13	10,75	+0,36
6	6,01	6,01	6,14	-0,13

$$\log i = 1,51772 - 0,08109 x.$$

Die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von i sind auch in diesen beiden Reihen so klein, daß kein Zweifel über die Richtigkeit des Gesetzes stattfinden kann; auch ist das logarithmische Decrement oder der Exponent der geometrischen Progression derselbe wie früher.

Nimmt man an, daß dasselbe Gesetz auch für höhere Temperaturen gültig sey, so kann man dadurch die Temperatur des erwärmten Endes des Kupferdrahts in Multiplikator-Einheiten bestimmen, und damit das Verhältniß zwischen der Stromstärke und den Thermometergraden finden. Der Draht ging durch einen Kork, der in ein nahe an dem Boden des Kochgefäßes angebrachtes kurzes Ansatzrohr paßte, in das siedende Wasser hinein; ich habe die Mitte dieses Korkes, oder das äußere Ende des Ansatzrohrs, als den Punkt betrachtet, wo der Kupferdraht noch die Temperatur des Wassers hatte; der Abstand dieses Punktes von dem Anfangspunkt der Abscissen war gleich - 6,15. Man findet folglich für den Temperaturüberschuß dieses Punktes in Multiplikator-Einheiten nach Versuch VI:

$$i = 99,78.$$

Der Ueberschuß der Temperatur des Wassers über die der Luft ist gleich $100^{\circ} - 19^{\circ},60 = 80^{\circ},4$. Also entspricht 1 Grad C. $\frac{29,28}{80,4} = 1,235$ Einheiten des Multiplikators. Auf dieselbe Weise findet man aus Versuch VII 1° C. gleich 1,311 Multiplikator-Einheiten. Als Mittel aus beiden Bestimmungen habe ich daher angenommen, daß

dafs 1° der hunderttheiligen Scala 1,273 Multiplicator-Einheiten entspricht, wenn die Widerstandsrolle in die Kette eingeschaltet ist. Da die Stromstärke ohne Widerstandsrolle 5,922 Mal gröfser ist, als mit derselben, so kann man annehmen, dafs 1° C. im ersteren Fall 7,537 Multiplicator-Einheiten, oder dafs 1° des Multiplicafors von Null an gerechnet 0°,133 des hunderttheiligen Thermometers entspricht.

Versuche mit der Zinnstange.

Durchmesser der Stange = 9,28 Millimeter. Länge derselben = 1,66 Meter.

I.				
Mittlere Lufttemperatur 17°,03.				
x	Ablenkung	i		Δ
		beobacht.	berechn.	
4	19°,70	22,98	22,26	+0,72
5	14,85	16,61	16,60	+0,01
6	11,30	12,16	12,37	-0,21
8	6,55	6,61	6,87	-0,26
9	5,10	5,10	5,12	-0,02
10	3,77	3,77	3,82	-0,05
11	2,97	2,97	2,85	+0,12
$\log i = 1,47517 - 0,12758 x.$				
II.				
Mittlere Lufttemperatur 16°,31.				
x	Ablenkung.	i		Δ
		beobacht.	berechn.	
1	36°,37	54,91	53,67	+1,24
4	18,90	21,87	21,99	-0,12
6	11,27	12,12	12,14	-0,02
8	6,27	6,30	6,69	-0,39
11	2,87	2,87	2,74	+0,13
$\log i = 1,85885 - 0,12914 x.$				

III.
Mittlere Lufttemperatur 16°,46.

x	Ablenkung.	i		Δ
		beobacht.	berechn.	
- 2,75	25°,40 (°)	184,41	164,73	+19,68
+ 1	36,17	54,31	53,31	+ 1,00
4	19,3	22,42	22,02	+ 0,40
6	11,0	11,80	12,22	- 0,42
8	6,5	6,55	6,78	- 0,23
11	2,9	2,90	2,80	+ 0,10

$$\log i = 1,85481 - 0,12798 x.$$

IV.
Mittlere Lufttemperatur 16°,08.

x	Ablenkung.	i		Δ
		beobacht.	berechn.	
- 2	21°,05 (°)	147,22	139,16	+8,06
+ 1	36,12	54,16	54,49	-0,33
4	18,90	21,87	21,34	+0,53
6	10,45	11,14	11,42	-0,28
8	6,13	6,14	6,11	+0,03
11	2,4	2,40	2,39	+0,01

$$\log i = 1,87199 - 0,13571 x.$$

V.
Mittlere Lufttemperatur 17°,11.

x	Ablenkung.	i		Δ
		beobacht.	berechn.	
1	36°,95	56,65	55,52	+1,13
4	18,7	21,61	21,94	-0,33
5	14,7	16,41	16,09	+0,32
6	10,6	11,32	11,81	-0,49
8	6,4	6,44	6,36	+0,08
9	5,0	5,00	4,67	+0,33
10	3,5	3,50	3,42	+0,08
11	2,35	2,35	2,51	-0,16

$$\log i = 1,87893 - 0,13445 x.$$

Man sieht, daß auch für die Zinnstange die Temperaturüberschüsse, bei kleinen Werthen derselben, genau dem Gesetz der geometrischen Progression folgen. Allein für

- 1) Mittelst Einschaltung der Widerstandsrolle beobachtet.
- 2) Mit Widerstandsrolle.

Temperaturüberschüsse, die mehr als etwa 30 Multiplikator-Einheiten oder beiläufig 4° C. betragen, scheint dieß nicht mehr der Fall zu seyn, da die berechneten Werthe von i stets kleiner sind als die beobachteten. Den Grund dieses Unterschiedes wollen wir später untersuchen bei der Discussion der Versuche mit den Blei- und Stahldrähten, wo diese Abweichungen in noch größerm Maasse hervortreten.

Versuche mit der Bleistange.

Durchmesser des Drahtes = 9,41 Millimeter. Länge desselben = 1,66 Meter.

I.

Mittlere Lufttemperatur $18^{\circ},97$.

x	Ablenkung.	i		A
		beobacht.	berechn.	
10	2°,57	2,57	2,61	— 0,04
8	4,37	4,37	4,26	+ 0,11
7	5,45	5,45	5,43	+ 0,02
6	6,75	6,83	6,94	— 0,11
5	9,43	9,92	8,87	+ 1,05
4	12,35	13,42	11,32	+ 2,10
3	16,67	18,97	14,46	+ 4,51
0	38,27	60,89	30,14	+ 30,75

Aus den ersten vier Beobachtungen ist abgeleitet:

$$\log i = 1,47909 - 0,10629 x,$$

wodurch die Beobachtungen bis einen Temperaturüberschufs von etwa 7 Einheiten genau ausgedrückt werden; allein für größere Temperaturunterschiede giebt die Formel immer zu kleine Werthe, und die fortschreitende Größe der Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von i setzt es außer Zweifel, daß das einfache Gesetz der geometrischen Progression hier nicht länger gültig ist. Dasselbe Resultat geht aus den folgenden zwei Beobachtungsreihen ebenfalls deutlich hervor.

Mittlere Lufttemperatur 19°,82.

x	Ablenkung.	i		A
		beobacht.	berechn.	
10	2°,9	2,90	2,96	— 0,06
8	4,78	4,78	4,51	+ 0,27
7	5,43	5,43	5,56	— 0,13
6	6,70	6,77	6,85	— 0,08
5	9,07	9,48	8,44	+ 1,04
4	12,15	13,18	10,41	+ 2,77
3	16,90	19,27	12,83	+ 6,44
0	37,73	59,14	24,01	+ 35,13

$$\log i = 1,38041 - 0,09079 x.$$

III.

Mittlere Lufttemperatur 22°,80.

x	Ablenkung	i		A
		beobacht.	berechn.	
10	1°,97	1,97	1,92	+ 0,05
8	3,12	3,12	3,24	— 0,12
7	4,07	4,07	4,21	— 0,14
6	5,70	5,70	5,46	+ 0,24
5	6,81	6,89	7,09	— 0,20
4	9,68	10,40	9,22	+ 1,18
3	14,03	15,54	11,97	+ 3,57
0	34,37	49,30	26,23	+ 23,07

$$\log i = 1,41882 - 0,11359 x.$$

Der Grund dieser Abweichung ist schwerlich in den Dimensionen des Bleidrahts zu suchen; denn erstens war dessen Länge so groß, daß selbst in der Mitte keine Spur von Erwärmung zu bemerken war; ja die Säule gab sogar bei Berührung mit dem von der Wärmequelle entfernten Ende des Drahts einen kleinen negativen Ausschlag, weil die Temperatur des Zimmers gewöhnlich vor den Versuchen im Steigen war, und das unerwärmte Ende des Drahts nicht sogleich den Aenderungen der Lufttemperatur folgen konnte, sondern immer hinter denselben zurückblieb; zweitens war auch der Durchmesser des Drahts so gering, daß man wohl selbst bei den schlechter leitenden Metallen annehmen kann, daß ein normaler Querschnitt des Drahts überall dieselbe Temperatur hatte;

wenigstens habe ich beobachtet, daß wenn die Thermosäule mit der unteren Seite des Drahts in Berührung war, und ich den Finger auf die obere Seite legte, die Multiplicatornadel schon nach ein Paar Secunden abgelenkt wurde. Es bleibt also nur übrig anzunehmen, daß die Wärmeleitungsfähigkeit der untersuchten Metalle nicht von der Temperatur unabhängig sind, wie bei der Herleitung der Formel (A) vorausgesetzt ist, sondern daß die von der Temperatur abhängigen Variationen der Größen p und q , selbst bei so kleinen Temperaturüberschüssen wie in den letzten Versuchsreihen, noch von erheblichem Einfluß sind.

Wenn wir aber p und q als Functionen von i betrachten, so läßt sich leider die Differentialgleichung, welche das Verhältniß zwischen i und x ausdrückt, nicht mehr unter endlicher Form integrieren; nur in dem Fall, daß die Temperaturüberschüsse klein sind, hat Poisson gezeigt, wie man annähernd die Gleichung für die constante Wärmevertheilung in der Stange finden kann ¹⁾.

Nimmt man an, daß die Werthe von k und p nach Potenzen von i entwickelt worden sind, läßt aber die Glieder die das Quadrat und höhere Potenzen von i enthalten, außer Betracht, so kann man setzen statt k und p :

$$k + nki \text{ und } p + \gamma pi;$$

man bekommt dann die Gleichung für die constante Wärmevertheilung in der Stange:

$$i = \left[1 - \frac{\Theta}{3}(\gamma - 2n) \right] \Theta \cdot 10^{-\frac{\gamma}{m}x} + \frac{\Theta^2}{3}(\gamma - 2n) 10^{-\frac{2\gamma}{m}x} \dots \quad (C)$$

wo Θ den Temperaturüberschuß der Stange für die Abscisse $x=0$, m den Modulus der natürlichen Logarithmen bedeutet, und wie oben

$$g^2 = \frac{\varepsilon p}{\omega k}$$

1) *Théorie mathématique de la chaleur*, §. 125, p. 254.

Berechnet man nach dieser Formel meine oben angeführten Versuche mit dem Bleidrahte, so findet man im Allgemeinen eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Temperaturen, da der Unterschied beider nie die Gränze der möglichen Beobachtungsfehler überschreitet. — Mittelst der Methode der kleinsten Quadrate findet man aus der ersten Versuchsreihe die wahrscheinlichsten Werthe der Constanten g , Θ und $(\gamma - 2n)$:

$$\frac{g}{m} = 0,112063$$

$$\gamma - 2n = 0,028437$$

$$\Theta = 60,8207.$$

x	i		Δ
	beobacht.	berechn.	
0	60,89	60,82	+0,07
3	18,97	19,33	-0,36
4	13,42	13,63	-0,21
5	9,92	9,74	+0,18
6	6,83	7,06	-0,23
7	5,45	5,18	+0,27
8	4,37	3,83	+0,54
10	2,57	2,15	+0,42

Auf dieselbe Weise findet man aus der zweiten Versuchsreihe die wahrscheinlichsten Werthe:

$$\frac{g}{m} = 0,110905$$

$$\gamma - 2n = 0,030282$$

$$\Theta = 59,6104.$$

x	i		Δ
	beobacht.	berechn.	
0	59,14	59,61	-0,47
3	19,27	18,79	+0,48
4	13,18	13,20	-0,02
5	9,48	9,41	+0,07
6	6,77	6,81	-0,04
7	5,43	4,98	+0,55
8	4,78	3,68	+1,10
10	2,90	2,06	+0,84

Die dritte Versuchsreihe giebt:

$$\frac{g}{m} = 0,10357$$

$$\gamma - 2n = 0,04388$$

$$\Theta = 49,28576.$$

x	beobacht.	berechn.	Δ
0	49,30	49,29	+0,01
3	15,54	15,22	+0,32
4	10,40	10,57	-0,17
5	6,89	7,45	-0,56
6	5,70	5,32	+0,38
7	4,07	3,85	+0,22
8	3,12	2,82	+0,30
10	1,97	1,57	+0,40

Die dritte dieser Versuchsreihen wurde erst 14 Tage nach der ersten angestellt, und die Bleistange hatte sich inzwischen mit einer starken Oxydschicht überzogen; dieß mag vielleicht der Grund seyn, daß die Werthe von g etwas kleiner, die Werthe von $\gamma - 2n$ dagegen größer geworden sind, als im ersten Versuche. Man sieht jedoch, daß der Mittelwerth von $\frac{g}{m}$ nach der Formel (C),

nämlich 0,1088, nur wenig verschieden ist von dem nach der einfachen geometrischen Progression der Temperaturüberschüsse aus den kleinsten beobachteten Temperaturen abgeleiteten Mittelwerth von $\frac{g}{m} = 0,1036$.

Obschon der höchste in diesen drei Versuchsreihen beobachtete Temperaturüberschuß noch zu klein ist, als daß man hoffen könnte daraus die Temperatur der Wärmequelle einigermaßen genau zu berechnen, besonders weil die Abscisse des Punktes, wo die Stange noch die Temperatur des siedenden Wassers hat, bei der Einrichtung meines Apparats schwer zu bestimmen ist, und man auch den Einfluß der Doppelschirme, durch welche die Stange geht, auf deren Abkühlung in der Nähe der Wärmequelle nicht kennt, so wird doch die Vergleichung die

ser berechneten Temperatur mit dem beobachteten Unterschied zwischen der Temperatur des siedenden Wassers und der umgebenden Luft ein Mittel geben, zu sehen, ob die der Formel (C) zu Grunde gelegte Variation der Gröfsen k und p auch für höhere Temperaturen eine hinreichende Annäherung gewähre. Die Abscisse des äußersten Endes des Korkes, durch welchen die Stange in das Kochgefäß ging, war in allen drei Versuchsreihen gleich $-5,2$; man findet also für den Temperaturüberschufs dieses Punktes nach I. $i=611,78$, oder weil 1° C. gleichwerthig ist mit $7,537$ Multiplicator-Einheiten, so ist dieser Ueberschufs in Thermometergraden gleich:

$$\frac{611,78}{7,537} = 81^\circ,17 \text{ C.}$$

Die mittlere Lufttemperatur in dieser Versuchsreihe war $18^\circ,97$, also der wirkliche Ueberschufs $100^\circ - 18^\circ,97 = 81^\circ,03$, was von dem berechneten nur um $0^\circ,14$ verschieden ist.

Eben so findet man aus der zweiten Versuchsreihe für $x=-5,2$, $i=600,22$:

$$\frac{600,22}{7,537} = 79^\circ,64 \text{ C.,}$$

während der beobachtete Ueberschufs gleich $80^\circ,18$ war; der Unterschied beider ist also auch hier sehr gering, nämlich nur $0^\circ,54$.

Mit dem, aus der dritten Versuchsreihe gefundenen Werthe der Constanten berechnet, wird dieser Ueberschufs freilich viel zu klein gefunden, aber in dieser Reihe ist offenbar in der Nähe der Wärmequelle eine Störung der Temperatur eingetreten, die den beobachteten Werth von θ erniedrigt hat, ohne auf das Gesetz der Wärmevertheilung in dem Theil der Stange, wo die Beobachtungen geschahen, einen erheblichen Einfluß gehabt zu haben. In der ersten und zweiten Reihe hat nämlich ein Unterschied in der Lufttemperatur von $0^\circ,85$ den Werth von θ um $60,82 - 59,61 = 1,21$ verändert;

der Unterschied der Lufttemperatur in der zweiten und dritten Reihe gleich $2^{\circ},98$ würde nach demselben Verhältniss den Werth von θ in III. um 4,24 erniedrigt haben. Also müsste man etwa 55,5 statt 49,3 beobachtet haben, wenn keine Störung stattgefunden hätte. Dieser Werth von θ giebt aber mit den oben gefundenen Werthen von $\frac{g}{m}$ und $\gamma - 2n$ für die Abscisse $x = -5,2$ $i = 574,18$ oder $76^{\circ},18$ C., was nur um einen Grad von dem beobachteten Temperaturüberschuss $77^{\circ},2$ verschieden ist.

Bis zu Temperaturdifferenzen von etwa 80° C. scheint also die Formel (C) hinreichende Annäherung zu gewähren.

Versuche mit der Stahlstange.

Der angewandte Stahldraht hatte einen Durchmesser gleich 5,98 Millim., und eine Länge von 1,23 Meter. Die Versuche mit diesem Drahte führen zu demselben Resultate wie die früheren mit Zinn und Blei, nämlich dass die Abnahme der Temperaturüberschüsse, wenn sie klein sind, genau dem Gesetz der geometrischen Reihe folgen, aber für grössere Ueberschüsse, als hier etwa 17 bis 18 Einheiten, oder 2° bis 3° C., schon von diesem einfachen Gesetz bedeutend abweichen.

I.

x	Ablenkung.	beobacht.	berechn.	Δ
1	$2^{\circ},0$	2,0	2,01	-0,01
2	$3^{\circ},0$	3,0	3,03	-0,03
3	$4^{\circ},6$	4,6	4,56	+0,04
4	$6^{\circ},9$	6,99	6,88	+0,11
5	$9^{\circ},7$	10,24	10,38	-0,14

$$\log i = 1,016316 - 0,17859 x.$$

Mittlere Lufttemperatur 14°, 14.

x	Ablenkung.	i		berechn.
		beobacht.	berechn.	
0	39°, 50	65,00	53,94	+11,18
1	30,90	40,89	36,26	+4,63
2	21,47	25,46	24,37	+1,09
3	15,27	17,15	16,38	+0,77
4	9,83	10,40	11,01	-0,59
5	7,23	7,23	7,40	-0,17
6	5,15	5,15	4,97	+0,18

$$\log i = 1,73192 - 0,17252 x.$$

Die Constanten dieser Formel sind aus den vier letzten Beobachtungen abgeleitet; man sieht, daß schon bei einem Temperaturüberschuß von 17 Einheiten, die berechneten Werthe immer kleiner sind als die beobachteten, und daß der Unterschied zwischen beiden regelmäfsig zunimmt.

Berechnet man nun dieselbe Beobachtungsreihe nach der Formel (C), so verschwinden diese Unterschiede, oder sie fallen innerhalb der Gränze der Beobachtungsfehler.

Man findet die wahrscheinlichsten Werthe von

$$\frac{g}{m} = 0,172744$$

$$\gamma - 2n = 0,010084$$

$$\Theta = 65,08037$$

und damit:

$$i = 50,8432 \cdot 10^{-\frac{g}{m} x} + 14,2373 \cdot 10^{-\frac{2g}{m} x}$$

x	i		A
	beobacht.	berechn.	
0	65,00	65,08	-0,08
1	40,89	40,58	+0,31
2	25,46	25,85	-0,39
3	17,15	16,73	+0,42
4	10,40	10,95	-0,55
5	7,23	7,23	+0,00
6	5,15	4,80	+0,35

Man sieht auch hier, wie bei den Versuchen mit dem Bleidraht, daß der nach Formel (C) berechnete Werth

von g identisch wird mit dem aus dem kleinsten Temperaturüberschusse nach der einfachen geometrischen Progression abgeleiteten.

Die Erwärmung des Drahts in dieser und der vorigen Versuchsreihe geschah durch eine Argand'sche Oellampe; da die Abscisse des erwärmten Endes nicht aufgezeichnet worden war, habe ich, um zu sehen, ob die Annäherung der Formel auch für Stahl bis zur Temperatur des siedenden Wassers gingen, noch ein Paar andere Versuchsreihen mit demselben Stahldrahte ausgeführt, wo die Erwärmung des Endes, wie bei allen anderen Versuchen, mittelst siedenden Wassers geschah.

III.

Mittlere Lufttemperatur $18^{\circ},27$.

x	Ablenkung.	δ		Δ
		beobacht.	berechn.	
0	$34^{\circ},68$	50,14	50,14	+0,00
2	17,48	20,02	20,17	-0,15
4	8,23	8,48	8,39	+0,09
6	3,44	3,44	3,54	-0,10

Die Beobachtungen geben:

$$\frac{g}{m} = 0,18487$$

$$y - 2n = 0,005987$$

$$\Theta = 50,13514.$$

Wie früher betrachtete ich das äußere Ende des Korbes als den Punkt, wo der Stahldraht noch die Temperatur der Wärmequelle hatte; die Abscisse dieses Punktes war $= -4,65$, also der entsprechende Werth von $i = 589,41$ oder in Thermometergraden:

$$\frac{589,41}{7,537} = 78^{\circ},20.$$

Der wirkliche Temperaturüberschuß der Wärmequelle ist aber $100^{\circ} - 18^{\circ},27 = 81^{\circ},73$ oder $3^{\circ},53$ größer als der berechnete:

IV.

Mittlere Lufttemperatur 20°, 87.

x	Ablenkung.	i		A
		beobacht.	berechn.	
0	35°, 52	52, 46	52, 46	0, 00
2	18, 24	21, 01	21, 12	-0, 11
4	8, 48	8, 78	8, 78	0, 00
6	3, 13	3, 13	3, 70	-0, 57

Setzt man, wie in der vorigen Versuchsreihe gefunden ist:

$$\frac{g}{m} = 0,185,$$

so findet man aus der ersten und dritten Beobachtung:

$$\gamma - 2n = 0,00561$$

$$\Theta = 52,46.$$

Diese Werthe der Constanten geben für $x = -4,65$:

$$i = 613,36 = 81°, 39 \text{ C.}$$

statt 79°, 13. — Der beobachtete Temperaturüberschuss der Wärmequelle ist also hier 2°, 26 kleiner als der berechnete.

00,0+	11,06	11,06	00,00	0
01,0-	10,13	10,13	01,00	1
02,0-	9,20	9,20	02,00	2
03,0-	8,27	8,27	03,00	3
04,0-	7,34	7,34	04,00	4
05,0-	6,41	6,41	05,00	5
06,0-	5,48	5,48	06,00	6
07,0-	4,55	4,55	07,00	7
08,0-	3,62	3,62	08,00	8
09,0-	2,69	2,69	09,00	9
10,0-	1,76	1,76	10,00	10
11,0-	0,83	0,83	11,00	11
12,0-	-0,10	-0,10	12,00	12
13,0-	-1,03	-1,03	13,00	13
14,0-	-1,96	-1,96	14,00	14
15,0-	-2,89	-2,89	15,00	15
16,0-	-3,82	-3,82	16,00	16
17,0-	-4,75	-4,75	17,00	17
18,0-	-5,68	-5,68	18,00	18
19,0-	-6,61	-6,61	19,00	19
20,0-	-7,54	-7,54	20,00	20
21,0-	-8,47	-8,47	21,00	21
22,0-	-9,40	-9,40	22,00	22
23,0-	-10,33	-10,33	23,00	23
24,0-	-11,26	-11,26	24,00	24
25,0-	-12,19	-12,19	25,00	25
26,0-	-13,12	-13,12	26,00	26
27,0-	-14,05	-14,05	27,00	27
28,0-	-14,98	-14,98	28,00	28
29,0-	-15,91	-15,91	29,00	29
30,0-	-16,84	-16,84	30,00	30
31,0-	-17,77	-17,77	31,00	31
32,0-	-18,70	-18,70	32,00	32
33,0-	-19,63	-19,63	33,00	33
34,0-	-20,56	-20,56	34,00	34
35,0-	-21,49	-21,49	35,00	35
36,0-	-22,42	-22,42	36,00	36
37,0-	-23,35	-23,35	37,00	37
38,0-	-24,28	-24,28	38,00	38
39,0-	-25,21	-25,21	39,00	39
40,0-	-26,14	-26,14	40,00	40
41,0-	-27,07	-27,07	41,00	41
42,0-	-28,00	-28,00	42,00	42
43,0-	-28,93	-28,93	43,00	43
44,0-	-29,86	-29,86	44,00	44
45,0-	-30,79	-30,79	45,00	45
46,0-	-31,72	-31,72	46,00	46
47,0-	-32,65	-32,65	47,00	47
48,0-	-33,58	-33,58	48,00	48
49,0-	-34,51	-34,51	49,00	49
50,0-	-35,44	-35,44	50,00	50
51,0-	-36,37	-36,37	51,00	51
52,0-	-37,30	-37,30	52,00	52
53,0-	-38,23	-38,23	53,00	53
54,0-	-39,16	-39,16	54,00	54
55,0-	-40,09	-40,09	55,00	55
56,0-	-41,02	-41,02	56,00	56
57,0-	-41,95	-41,95	57,00	57
58,0-	-42,88	-42,88	58,00	58
59,0-	-43,81	-43,81	59,00	59
60,0-	-44,74	-44,74	60,00	60
61,0-	-45,67	-45,67	61,00	61
62,0-	-46,60	-46,60	62,00	62
63,0-	-47,53	-47,53	63,00	63
64,0-	-48,46	-48,46	64,00	64
65,0-	-49,39	-49,39	65,00	65
66,0-	-50,32	-50,32	66,00	66
67,0-	-51,25	-51,25	67,00	67
68,0-	-52,18	-52,18	68,00	68
69,0-	-53,11	-53,11	69,00	69
70,0-	-54,04	-54,04	70,00	70
71,0-	-54,97	-54,97	71,00	71
72,0-	-55,90	-55,90	72,00	72
73,0-	-56,83	-56,83	73,00	73
74,0-	-57,76	-57,76	74,00	74
75,0-	-58,69	-58,69	75,00	75
76,0-	-59,62	-59,62	76,00	76
77,0-	-60,55	-60,55	77,00	77
78,0-	-61,48	-61,48	78,00	78
79,0-	-62,41	-62,41	79,00	79
80,0-	-63,34	-63,34	80,00	80
81,0-	-64,27	-64,27	81,00	81
82,0-	-65,20	-65,20	82,00	82
83,0-	-66,13	-66,13	83,00	83
84,0-	-67,06	-67,06	84,00	84
85,0-	-67,99	-67,99	85,00	85
86,0-	-68,92	-68,92	86,00	86
87,0-	-69,85	-69,85	87,00	87
88,0-	-70,78	-70,78	88,00	88
89,0-	-71,71	-71,71	89,00	89
90,0-	-72,64	-72,64	90,00	90
91,0-	-73,57	-73,57	91,00	91
92,0-	-74,50	-74,50	92,00	92
93,0-	-75,43	-75,43	93,00	93
94,0-	-76,36	-76,36	94,00	94
95,0-	-77,29	-77,29	95,00	95
96,0-	-78,22	-78,22	96,00	96
97,0-	-79,15	-79,15	97,00	97
98,0-	-80,08	-80,08	98,00	98
99,0-	-81,01	-81,01	99,00	99
100,0-	-81,94	-81,94	100,00	100

Mittlere Lufttemperatur 16°, 3.

x	Ablenkung.	i		A
		beobacht.	berechn.	
0	35°, 75	53, 10	53, 10	0, 00
2	18, 66	21, 56	21, 33	+0, 23
4	8, 55	8, 86	8, 86	0, 00

Aus der ersten und dritten Beobachtung findet man, wenn

wieder $\frac{g}{m} = 0,185$ gesetzt wird:

$$\gamma - 2n = 0,00574$$

$$\Theta = 53,10.$$

Für $x = -4,65$ ist damit:

$$i = 629,10 = 83°, 47 \text{ C.,}$$

also nur 0°, 23 verschieden von dem wirklich beobachteten Temperaturüberschuss. Da der Unterschied zwischen den beobachteten und berechneten Werthen dieses Ueberschusses in dem einen Falle positiv, in dem anderen negativ, und endlich beinahe Null ist, so rührt

er offenbar aus zufällig bewirkter Erwärmung oder Erkältung des Drahtes her, die den Werth von θ unsicher macht, und es ist daher wohl erlaubt anzunehmen, daß die Formel C noch bis zur Temperatur des siedenden Wassers die constante Wärmevertheilung in dem Drahte auch für Stahl hinreichend genau ausdrückt.

Resultate.

Die Folgerungen, die sich aus den vorliegenden Versuchen ergeben, sind also hauptsächlich nachstehende:

1) Das Biot'sche Gesetz, — daß in einer sehr dünnen und langen Metallstange, deren eines Ende auf einer unveränderlichen Temperatur, höher als die der umgebenden Luft, gehalten wird, nach eingetretenem Gleichgewicht der Temperatur, der Ueberschufs der Temperatur eines Punktes der Stange über die constante Temperatur der Luft, in einer geometrischen Progression abnimmt, wenn der Abstand des Punktes von dem erwärmten Ende um gleiche Differenzen wächst, — wird im Allgemeinen durch meine Versuche nicht bestätigt, und ist für die meisten Metalle nur für sehr kleine Temperaturüberschüsse wahr. Unter den von mir untersuchten Metallen ist Kupfer das einzige, wo das Gesetz sich bei höheren, wenigstens bis 30° gehenden Temperaturüberschüssen bestätigt hat; bei Zinn wird es schon fehlerhaft, wenn der Ueberschufs etwa 4° C., bei Stahl, wenn er 2° bis 3° C. beträgt, und endlich bei Blei ist das Gesetz schon bei 1° C. Temperaturunterschied mangelhaft.

2) Die Ursache dieser Abweichung der Beobachtungen von dem mathematischen Gesetze liegt darin, daß bei Herleitung dieses letzteren die äußere und innere Leitungsfähigkeit der Körper als unabhängig von der Temperatur betrachtet sind. Für den Fall, daß man sie als Functionen von der Temperatur annimmt, kann man eine angenäherte Formel für die Wärmevertheilung in der

Stange finden, die mit der von mir beobachteten sehr gut übereinstimmt.

3) Die von früheren Physikern nach dem Biot'schen Gesetze abgeleiteten Werthe für die Wärmeleitungsfähigkeit fester Körper sind folglich unrichtig, und können jedenfalls nur als eine grobe Annäherung gelten.

4) Der constante Coëfficient der Wärmeleitungsfähigkeit für einen Temperaturüberschuß gleich Null, läßt sich also auf diese Weise nur bestimmen, entweder nach dem Biot'schen Gesetze, indem man die Wärmevertheilung in der Stange für sehr kleine Temperaturüberschüsse beobachtet, oder richtiger und genauer, wenn man den Werth desselben, wie bei obigen Versuchen, aus der Poisson'schen Formel ableitet.

5) Da der Unterschied zwischen den berechneten und beobachteten Temperaturen in allen obigen Versuchsreihen nur ein einziges Mal 0,6 Multiplicator-Einheiten überschritten hat, und der mittlere Fehler höchstens 0,3 oder 0°,04 C. beträgt, so scheinen mir die vorliegenden Beobachtungen einen zureichenden Beweis für die Brauchbarkeit und Genauigkeit der angewandten Beobachtungsmethode zu liefern, und ich hoffe daher, daß die Thermosäule in den Händen geschickterer Physiker ein schätzbares Instrument werden könne, um sehr kleine Temperaturdifferenzen fester Körper zu messen, und besonders um die Temperaturvertheilung an der Oberfläche desselben in Fällen zu bestimmen, wo dieß durch gewöhnliche Thermometer sonst beinahe ganz unausführbar gewesen wäre.

II. Ueber die Temperaturceränderungen beim Austausch von Basen: von Thomas Andrews.

Professor der Chemie an der Royal Institution zu Belfast.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus den *Phil. Transact. f. 1844, pt. I, p. 21.*)

In einer der K. Irischen Academie vor beinahe drei Jahren gemachten Mittheilung ¹⁾ beschrieb ich eine Reihe von Versuchen über die bei der Wechselwirkung von Säuren und Basen entwickelte Wärme, aus welchen ich die allgemeine Folgerung zog, dafs, bei Entfernung des Einflusses aller fremdartigen Umstände, die Wärme nicht von dem sauren Bestandtheil einer Verbindung, sondern von dem basischen bedingt werde. Nahe um dieselbe Zeit veröffentlichte Hr. Hefs eine wichtige Abhandlung über die Thermochemie, in welcher er zu einem gegen- theiligen Ergebnifs gelangte, das er indess, da es aus einer sehr beschränkten Zahl von Versuchen abgeleitet war, nur als ein wahrscheinlich allgemeines hinstellte, dessen Richtigkeit erst durch fernere Untersuchungen ermittelt werden könnte. Der von Hrn. Hefs aufgestellte Satz ist: dafs verschiedene Basen bei Verbindung mit derselben Säure eine gleiche Wärmemenge entwickeln ²⁾.

Beim gegenwärtigen Zustand unserer chemischen Kenntnisse können wir nicht wagen, diefs Problem durch directe Versuche mit wasserfreien Säuren und Basen zu lösen, selbst wenn wir die nicht mehr allgemein von den Chemikern zugelassene Hypothese annehmen, dafs die näheren Bestandtheile neutraler Salze die gewöhnlichen Säuren und Basen seyen. Versuche mit concentrirten Säuren sind nicht geeignet einfache Resultate zu liefern,

1) S. *Annalen*, Bd. 59, S. 428, und Bd. 54, S. 208.

2) *Poggendorff's Annalen*, Bd. 52, S. 107.

da die bloße Verdünnung mit Wasser bei einigen Säuren eine starke Wärmeentwicklung bewirkt, bei andern dagegen keine oder eine sehr geringe. Aus diesem Grunde ist bei Neutralisation einer alkalischen Lösung durch Salpetersäure die entwickelte Wärmemenge, je nach dem Concentrationsgrade der Säure, sehr verschieden, während dieser bei Anwendung von Weinsäure wenig oder keinen Einfluss hat. Bei fernerer Vergleichung finden wir, daß während zwischen den Temperaturen, die man mit verschiedenen Säuren in concentrirtem Zustande erhält, keine einfache Beziehung da ist, sich eine sehr starke Annäherung zur Gleichheit in der Wärmeentwicklung zeigt, wenn eine selbe Base durch irgend eine verdünnte Säure gesättigt wird.

Bei manchen scheinbar einfachen Reactionen ist es schwierig, alle stattfindenden Verbindungen und Zersetzungen mit Sicherheit zu ermitteln, und deshalb hält es auch schwer unsere thermischen Resultate demgemäß auszulegen. Selbst die bei Verbindung von wasserfreier Säure und Basis entstehende Wärme herzuleiten aus der, welche bei Vermischung von Lösungen derselben entwickelt wird, ist eine Aufgabe von großer Schwierigkeit, indem sie die vorherige Bestimmung vieler Data erfordert, welche sich nur in wenigen Fällen alle durch's Experiment entdecken lassen. Vor der Vermischung sind die Flüssigkeiten in der That Lösungen von Säure und Alkali im Hydratzustande, und da bei Bildung dieser Hydrate und im Allgemeinen auch bei deren nachheriger Lösung große Wärmemengen entwickelt werden, so findet eine gleiche Wärmeverschluckung statt, wenn diese Verbindungen zerstört werden. Dasselbe erfolgt überdies bei Lösung der entstandenen Verbindung. Nachdem alle diese Berichtigungen gemacht worden sind, ist es zweifelhaft, ob nicht das Endresultat eine theoretische oder imaginäre Zahl sey.

Nehmen wir die jetzt herrschende Ansicht an, daß die

die Säurehydrate wirklich Verbindungen von reinen Säuren mit Wasser als Base seyen, so entspringt die Wärme, die bei Neutralisation einer verdünnten Säure mit einer Base entsteht, dadurch, daß die letztere ein Aequivalent basisches Wasser austreibt ¹⁾, und das zuvor erwähnte allgemeine Resultat kann so ausgedrückt werden: »Wenn eine und dieselbe Base Wasser aus seiner Verbindung mit irgend einer Säure austreibt, so ist die entwickelte Wärme nahezu dieselbe.« Und setzen wir für das basische Wasser irgend eine Basis, so nimmt das Gesetz die folgende sehr allgemeine Form an:

Wenn eine Base eine andere aus irgend einer ihrer neutralen Verbindungen austreibt, so ist die entwickelte oder verschluckte Wärme immer gleich, was für eine Säure es auch sey, wenn nur die Basen dieselben sind.

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht unternommen, die Richtigkeit dieses Satzes zu erweisen. Als Basis zur Austreibung der anderen wurde Kalihydrat angewandt, und zwar immer im Zustand einer verdünnten Lösung. Der Gehalt dieser Lösung wurde durch Neutralisation einer bestimmten Menge derselben mittelst Schwefelsäure von bekannter Stärke ermittelt. Die erforderliche Menge wurde gewogen in einem langen cylindrischen Gefäß von dünnem Messing, das auswendig mit Kopalfirnis überzogen war. Dieser letztere schützte es wirksam gegen die Einwirkung aller Metalllösungen. Die aequivalente Lösung des zu zersetzenden Salzes befand sich in einer dünnen Glasflasche, die innerhalb einer größeren von einem vorspringenden Rand getragen ward. Das Ganze war so eingerichtet, daß wenn das Messinggefäß mit seinem Inhalt vorsichtig in die Salzlösung hinabgelassen ward, es schwimmen blieb und dabei zugleich nahezu durch die ganze Tiefe der Flüssigkeit reichte. Das Gewicht der beiden Flüssigkeiten zusammen betrug 1000

1) *Transact. of the Royal Irish Acad., Vol. XIX, p. 247. (Annalen, Bd. 54, S. 208.)*

Gran, von welchen die Salzlösung etwa 700 Gran ausmachte. Um die beiden Flüssigkeiten auf dieselbe Temperatur zu bringen, wurde dem inneren Gefäße eine rasche Umdrehungsbewegung gegeben, indem man darin mit einem leichten Glasstab herumdrehte. In dem äußeren Gefäße wurde ein sehr empfindliches Thermometer mit langem cylindrischen Behälter aufgehängt. Sobald zwischen beide Flüssigkeiten ein vollkommenes Temperaturgleichgewicht eingetreten war, wurde der Stand des Thermometers sorgfältig aufgezeichnet. Das Messinggefäß wurde dann am Rande mit einer Zange gefasst und sein Inhalt schnell zu der Salzlösung gegossen. Das Gemisch wurde rasch umgerührt und der nunmehrige Stand des Thermometers aufgezeichnet. Nachdem die Vermischung stattgehabt, wurde das Messinggefäß wieder in die Flüssigkeit gebracht.

Die entwickelte Wärme stieg, mit Ausnahme weniger Fälle, nicht über 3° F.; und ich hatte es so eingerichtet, daß die Endtemperatur der Flüssigkeit, je nach dem Gesamtbetrag der Wärme, $0^{\circ},3$ bis 1° F. höher war als die der umgebenden Luft. Wenn eine Senkung der Temperatur stattfand wurden die Adjustirungen darnach abgeändert.

Dieser Verfahrensweise stellen sich freilich mehrere Einwürfe entgegen; allein zahlreiche Vorversuche haben mich überzeugt, daß sie, wenn die Temperaturveränderungen nicht bedeutend sind, sehr genaue Resultate giebt. Die wichtige Bedingung, die beiden Flüssigkeiten in kurzer Zeit auf genau dieselbe Temperatur zu bringen, läßt sich vollkommen erfüllen. Die hauptsächlichste Fehlerquelle liegt in dem Erwärmen oder Erkalten der alkalischen Flüssigkeit während sie in das äußere Gefäß gebracht wird; wenn der Unterschied zwischen der anfänglichen Temperatur der Flüssigkeit und der der Luft bedeutender gewesen wäre, würde dies ein ernstlicher Einwurf gegen das Verfahren seyn; allein dieser

Unterschied überstieg selten 2° F. Da von der alkalischen Flüssigkeit einige Tropfen im inneren Gefäße haften blieben, so wurden 3 Gran von ihr in Ueberschuss genommen, was, wie sich fand, genau den Verlust ersetzte. Eine ähnliche Portion blieb von der Salzlösung an der Außenfläche des Messinggefäßes hängen, allein da Flüssigkeit und Salz zusammen fortgenommen wurden, so stieg der daraus entspringende Fehler in keinem Fall auf mehr als einen Bruch von einem Hundertelgrad. Dafs die Aetzkallilauge während der wenigen Minuten, die das Abgleichen der Temperaturen erforderte, der Luft ausgesetzt war, führte zu keinem merklichen Fehler.

Die Concentration der Lösung war eine solche, dafs, wenn ein Sulfat angewandt ward, die gesammte Flüssigkeit nach der Vermischung 1 Procent wasserfreier Schwefelsäure enthielt. Die von irgend einem Salz erforderliche Menge wurde daher erhalten, wenn man sein Atomgewicht durch das der Schwefelsäure dividirte. Die alkalische Flüssigkeit enthielt 0,01 bis 0,02 Kali mehr als zur Zersetzung des Salzes erforderlich war.

Der theoretische Wasser-Werth des Behälters vom angewandten Thermometer betrug 6 Gran; der vom Glasgefäfs und Glasstab (da die spec. Wärme des Glases 0,140 ist) 68 Gran, also der gesammte Wasserwerth des Gefäßes 74 Gran. Das Messinggefäfs ist hierin natürlich nicht mitbegriffen, da es nach Abgleichung der Temperaturen ganz entfernt wird, der entsprechende Werth des Gefäßes, in der erhaltenen Flüssigkeit ausgedrückt, ist 76 Gran. Die gefundenen Temperaturen sind daher zur Berichtigung wegen der Gefäße mit 1,076 multiplicirt.

Endlich ist noch eine Berichtigung erforderlich wegen der specifischen Wärme der erhaltenen Lösungen und Niederschläge. Allein da die genaue Bestimmung der specifischen Wärme einer Substanz grofse Sorgfalt und viel Zeit erfordert, so habe ich nicht versucht, von dem Producte jeder Operation die specifische Wärme

besonders zu bestimmen. Ich bestimmte jedoch sehr sorgfältig die spec. Wärme der vier hauptsächlichsten von den sich bildenden Lösungen, und schätzte, nach den Versuchen des Hrn. Regnault, die specifischen Wärmen der gefällten Oxyde (diese im wasserfreien Zustande gewägt). Die untersuchten Flüssigkeiten waren Lösungen (von normaler Concentration) vom schwefelsauren, salpetersauren und essigsauren Kali, und von Chlorkalium; die spec. Wärmen fanden sich respective gleich 0,973; 0,975; 0,971 und 0,971¹⁾).

Die Resultate der Versuche habe ich in besonderen Tafeln zusammengestellt. Die erste Spalte einer jeden Tafel enthält den Namen des zersetzten Salzes, die zweite dessen Gewicht; die dritte die Temperaturveränderung, wie sie beobachtet worden; die vierte dieselbe berichtigt wegen des Gefäßes, oder bezogen auf 1000 Theile der entstandenen Mischung; die fünfte endlich dieselbe bezogen auf 1000 Theile Wasser.

Kalialsalze.

Salz.	Gewicht.	Temperaturveränderung		
		beobachtet.	bezogen auf die Flüssigk.	Wasser
$\text{CaO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$	20,6	—0°,34	—0°,37	—0°,36
$\text{CaO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$	20,6	—0,32	—0,35	—0,34
$\text{CaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	32,7	—0,35	—0,38	—0,37
$\text{CaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	32,7	—0,31	—0,34	—0,33
CaCl_2	13,9	—0,34	—0,37	—0,36
CaCl_2	13,9	—0,36	—0,39	—0,38
$\text{CaO} \cdot \text{A} \cdot \text{Aq}$	22,2	—0,35	—0,38	—0,37
$\text{CaO} \cdot \text{A} \cdot \text{Aq}$	22,2	—0,35	—0,38	—0,37

Der salpetersaure Kalk war sorgfältig im Sandbade getrocknet; bei dem einen Versuch war die Lösung neutral, bei dem andern schwach alkalisch. Das Chlornatrium war in dunkler Rothgluth getrocknet, aber nicht geschmolzen. Seine Lösung war deutlich alkalisch, da dasselbe bei dem schwächsten Glühen eine geringe Zer-

1) Siehe den Zusatz am Schlufs.

setzung erleidet. Von dem essigsauren Salz lieferten 22,64 Gran, in einer warmen Atmosphäre getrocknet, 12,70 Gran kohlensauren Kalk, aus welchem die erforderliche Menge, wie sie in der Tafel angegeben, berechnet ward.

Das negative Zeichen sagt, dafs wenn Kali die Base dieser Salze austreibt, eine Temperaturerniedrigung stattfindet. Die Uebereinstimmung dieser Resultate innerhalb der Beobachtungsfehler ist vollkommen.

Talkerdesalze.

Die Talkerdesalze werden in der Kälte sehr unvollständig durch Aetzkali zersetzt, und deshalb ist die vom Thermometer angezeigte Temperaturveränderung nur ein Theil von der, welche der Austausch der Talkerde gegen Kali erzeugt. Es trat indess bei diesen Salzen, wie bei den vorhergehenden, eine Temperaturerniedrigung ein, die bei den Versuchen mit dem Sulfat und Chlorid und einem Aequivalent Kali zwischen $0^{\circ},10$ und $0^{\circ},15$ F. lag. Mit gröfserer Menge von Kali trat eine stärkere Temperaturerniedrigung ein, allein dennoch schien der Austausch nur unvollständig zu seyn.

Baryt- und Strontiansalze.

Bei zahlreichen Versuchen mit den Nitraten von Baryt und Strontian, oder den Chloriden von Barium und Strontium, trat keine Temperaturveränderung ein. Die Lösungen waren so verdünnt genommen, dafs in der Mischung eine blofse Wolke erschien, hauptsächlich aus einer Spur von Carbonat bestehend. Freilich haben wir keinen positiven Beweis von eingetretener Zersetzung, so lange nicht concentrirtere Lösungen angewandt werden und ein Niederschlag entsteht, allein die verhältnifsmäfsige Unlöslichkeit dieser Basen macht es sehr wahrscheinlich, dafs in allen Fällen Austausche stattfinden.

Natronsalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderung, beobacht.
$\text{NaO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$	21,4	$\pm 0,14$
$\text{NaO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$	21,4	$\pm 0,13$
$\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	40,3	$\pm 0,06$
$\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	40,3	$\pm 0,07$
NaCl_2	14,6	$\pm 0,04$
NaCl_2	14,6	$\pm 0,05$
$\text{NaO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	35,8	$\pm 0,07$
$\text{NaO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	35,8	$\pm 0,05$

Ammoniaksalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderungen		
		beobachtet.	bezogen auf d. Flüssigk.	auf VWasser
$\text{AdH}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	18,74	$\pm 0,70$	$\pm 0,75$	$\pm 0,73$
$\text{AdH}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$	19,98	$\pm 0,69$	$\pm 0,74$	$\pm 0,72$
$\text{AdH}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2$	13,33	$\pm 0,70$	$\pm 0,75$	$\pm 0,73$
$\text{AdH}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17,72	$\pm 0,70$	$\pm 0,75$	$\pm 0,73$
$\text{AdH}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{C}$	25,24	$\pm 0,69$	$\pm 0,74$	$\pm 0,72$

Mit einem anderen Thermometer gaben diese Versuche, nachdem alle Berichtigungen gemacht, folgende Resultate: schwefelsaures Salz $0^\circ,76$; salpetersaures $0^\circ,77$; salzsaures $0^\circ,76$; kleesaures $0^\circ,75$ und weinsaures $0^\circ,76$ F. Diese Zahlen, obwohl im Mittel um $0^\circ,03$ F. höher als die obigen, stimmen vollkommen unter sich. Bevor wir die thermischen Relationen dieser Salze untersuchen, müssen wir uns versichern, daß ihre Lösungen, da der geringste Säureüberschuß die Resultate gänzlich verändern würde, neutral sind.

Ich versuchte eine Lösung von cyanwasserstoffsau-rem Ammoniak zu bereiten, indem ich Lösungen von Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak zu gleichen Aequivalenten mit einander vermischte. Bei Zersetzung dieser Flüssigkeit durch Kali trat eine Temperaturerhöhung ein, in verschiedenen Versuchen von $0^\circ,87$ bis $0^\circ,90$, was sich den obigen Resultaten nähert. Die Anomalien, welche die Cyanwasserstoffsäure bei ihrer Verbindung

mit Alkalien darbietet, verleihen dieser Thatsache einige Wichtigkeit.

Das sogenannte neutrale phosphorsaure Ammoniak ist, wie das entsprechende arsensaure, ein Salz von anomaler Zusammensetzung, welches in seinen thermischen Eigenschaften aus theoretischen Gründen von den übrigen Ammoniaksalzen abweichen muß. Wenn, in verdünnter Lösung, ein zweites Aequivalent Ammoniak zu einer Lösung eines gewöhnlichen neutralen Ammoniaksalzes hinzugefügt wird, tritt keine Temperaturveränderung ein; allein derselbe Zusatz zu dem neutralen phosphorsauren Salz bewirkt eine Temperaturerhöhung von $0^{\circ},18$. Das letztere Salz verliert indess während der Verdampfung einen Theil seines Ammoniaks mit solcher Leichtigkeit, ohne dabei seine alkalische Reaction einzubüßen, daß ich nicht gewiß bin, ob dieß eine Eigenschaft des Salzes in seiner normalen Zusammensetzung sey, oder daraus entspringe, daß es vor der Lösung einen Theil seiner Basis verloren hat. Bei Zersetzung des nämlichen Salzes durch Kali waren die Resultate nicht gleichmäßig; bei einem Versuch stieg die Erwärmung auf $0^{\circ},98$; bei einem andern, angestellt mit demselben Salz, nachdem es sehr kurze Zeit einer warmen trocknen Atmosphäre ausgesetzt gewesen, betrug die Erwärmung $1^{\circ},60$; und bei einem dritten, wobei die Lösung des letzteren zuvor mit Ammoniak gesättigt wurde, stieg das Thermometer auf $1^{\circ},0$. Nehmen wir an, die bei der Zersetzung durch Kali erzeugte Temperaturerhöhung sey $0^{\circ},99$, und ziehen wir $0^{\circ},18$ hievon ab, so haben wir für die Erwärmung beim Austausch von Ammoniak gegen Kali $0^{\circ},80$, was nahe das obige Resultat ist. Die thermischen Eigenschaften aller phosphorsauren und arsensauren Alkalien sind sehr verwickelt, und bedürfen einer weiteren Erforschung.

Mangansalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderungen		
		beobachtet.	bezogen auf d. Flüssigk.	Wasser.
MnO.S.O_3	18,9	+1°,00	+1°,08	+1°,04
MnO.S.O_3	18,9	+1°,00	+1°,08	+1°,04
$\text{MnCl}_2.\text{Aq}$	24,9	+1°,00	+1°,08	+1°,04
$\text{MnCl}_2.\text{Aq}$	24,9	+1°,01	+1°,09	+1°,05
MnO.S.Aq	30,7	+1°,11	+1°,19	+1°,15

Die Zusammensetzung des Chlorids und des bernsteinsäuren Salzes wurde durch Verwandlung derselben in schwefelsaures Salz bestimmt. 17,05 Gran des ersten und 11,24 Gran des zweiten gaben respective 12,94 und 6,91 Gran von letzterem. Das bernsteinsäure Salz entwickelte, wie zu ersehen, etwas mehr Wärme als die übrigen Salze. Wahrscheinlich sind alle diese Zahlen zu hoch, wegen der Schnelligkeit, mit der die Niederschläge Sauerstoff absorbiren. Diefes bewirkt eine leichte, aber deutliche Wärmeentwicklung auf einige Minuten nach der Fällung.

Eisenoxydulsalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderungen		
		beobachtet.	bezogen auf d. Flüssigk.	Wasser.
$\text{FeO.S.O}_3.7\text{H}_2\text{O}$. . .	34,5	+1°,52	+1°,64	+1°,58
$\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$	24,6	+1°,57	+1°,69	+1°,63
$\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$	24,6	+1°,53	+1°,65	+1°,59

Von diesen Resultaten gilt dasselbe, was von den vorherigen gesagt ist.

Zinksalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderungen		
		beobachtet.	bezogen auf d. Flüssigk.	Wasser.
ZnO.S.O_3	20,6	+1°,73	+1°,86	+1°,70
ZnO.S.O_3	20,6	+1°,76	+1°,89	+1°,82
$\text{ZnO.N}_2\text{O}_5.\text{Aq}$	29,56	+1°,68	+1°,81	+1°,74
$\text{ZnO.N}_2\text{O}_5.\text{Aq}$	29,56	+1°,65	+1°,78	+1°,71
$\text{ZnO.N}_2\text{O}_5.\text{Aq}$	29,56	+1°,69	+1°,82	+1°,76
ZnCl_2	16,87	+1°,65	+1°,78	+1°,71
ZnCl_2	16,87	+1°,68	+1°,81	+1°,74
ZnCl_2	16,87	+1°,67	+1°,80	+1°,73
Zn.Br_2	27,57	+1°,65	+1°,78	+1°,71
Zn.J_2	39,54	+1°,68	+1°,81	+1°,74

Das schwefelsaure Salz war durch vorsichtiges Glühen entwässert; das salpetersaure war eingedampft bis es beim Erkalten gestand; 20,17 Gran des wasserhaltigen Salzes hinterliessen nach dem Glühen 6,85 Oxyd. Das Chlorid war vorsichtig geschmolzt und in einem bedeckten Tiegel gewägt. Das Bromid und das Jodid wurden auf einem heissen Sandbade getrocknet, aber nicht geschmolzt, die drei letzten Verbindungen werden bei der zur Vertreibung aller Feuchtigkeit erforderlichen Hitze etwas zersetzt, daher mufs die mit ihnen erhaltene Erwärmung etwas unter der Wahrheit bleiben. Alle obigen Zinksalze wurden durch ein genaues Aequivalent Kali zersetzt, und der dadurch entstandene Niederschlag erwies sich als Zinkoxydhydrat. Wenn aber essigsaures Zinkoxyd in ähnlicher Weise behandelt wird, fällt ein Untersalz (*Subsalt*, basisches Salz) nieder. Die darüber befindliche Flüssigkeit enthält noch Zinksalz, und läfst auf Zusatz von Kali einen feineren Niederschlag fallen. Bei Fällung eines Aequivalents dieses Salzes durch ein Aequivalent Kali stieg aus diesem Grunde das Thermometer nur 1°,31 F. Als zur Erlangung einer vollständigeren Zersetzung ein doppeltes Aequivalent Kali angewandt wurde, war die entwickelte Wärme etwas geringer; allein es ist zweifelhaft, ob die zusätzliche Menge Kali wirklich einen vollständigeren Austausch bewirkte, da zugleich der Niederschlag grösstentheils wieder gelöst ward. Es ist dieß ein interessantes Beispiel einer scheinbaren Ausnahme von dem Gesetz der aequibasischen Wärme, als Folge einer entsprechenden Anomalie in der chemischen Reaction.

Quecksilbersalze.

Das einzige zu diesen Versuchen geeignete Quecksilbersalz ist das Chlorid. Die Hälfte vom gewöhnlichen Aequivalent desselben (17,1 Gran) und von der Kalilösung gaben in drei Versuchen 0°,90; 0°,86 und 0°,89, was, nach allen Berichtigungen und nach Verdopplung

des Endresultates, liefert: 1,89; 1°,81 und 1°,87. Ich bin nicht im Stande gewesen dieß Resultat durch Fällung des Oxyds aus einem anderen Salze zu bestätigen. Das Bromid ist zu wenig löslich in kaltem Wasser. Das Cyanid wird nicht vom Kali zersetzt, und demgemäß wird bei Vermischung ihrer Lösungen keine Wärme entwickelt. Dafs das Kali dieses Salz nicht zersetzt, geht ferner aus dem Umstand hervor, dafs bei Neutralisation desselben mit einer Säure derselbe Temperaturanwuchs eintritt, wie wenn das Kali im freien Zustand gewesen wäre. Schwefelsaures und salpetersaures Quecksilbersalz werden beide schon bei Verdünnung ihrer Lösung zersetzt. Zwar ist neuerlich behauptet worden, dafs man eine Lösung des neutralen Salzes erhalte, wenn man das Chlorid durch salpetersaures Silberoxyd fälle; allein dieß ist ein Irrthum, es tritt die gewöhnliche Zersetzung ein. In der That röthet die Lösung des vermeintlich neutralen Nitrats stark das Lackmuspapier, während das Chlorid es nur schwach thut. Bei ähnlichen Versuchen mit anderen Metallchloriden, die neutrale Nitrats zu bilden im Stande sind, zeigt sich keine wahrnehmbare Aenderung der Reaction. Diese Beobachtungen erklären vollständig die Anomalien, welche ich früher bei Wirkung verdünnter Säuren auf Quecksilberoxyd anführte.

Bleisalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderungen		
		beobachtet.	bezogen auf d. Flüssigk.	Wasser.
$\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$	41,34	+2°,77	+2°,98	+2°,83
$\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$	41,34	+2°,77	+2°,98	+2°,83
$\frac{1}{2}(\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5)$	20,67	+1°,39	+1°,49	+2°,90
$\frac{1}{2}(\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5)$	20,67	+1°,37	+1°,47	+2°,86
$\frac{1}{2}(\text{PbO} \cdot \text{A} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$. .	23,64	+1°,32	+1°,42	+2°,77
$\frac{1}{2}(\text{PbO} \cdot \text{A} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$. .	23,64	+1°,33	+1°,43	+2°,80

In den vier letzten Versuchen wurden die halben Quantitäten genommen, jedoch die Resultate sämmtlich

in der fünften Spalte auf die gewöhnlichen Mengen zurückgeführt. Nach Ablagerung des Niederschlags zeigte sich die darüberstehende Flüssigkeit stark alkalisch, und fähig Bleisalze zu fällen; auch enthielt sie eine kleine Menge Blei gelöst. Diese wohlbekannten Thatsachen zeigen, dass die obigen Zahlen nur einen Theil der beim Austausch von Bleioxyd gegen Kali entwickelten Wärme vorstellen. Ihre Uebereinstimmung zeigt indeß, dass die Bleisalze, bei ähnlicher Behandlung mit ätzendem Kali, gleiche Wärmemengen liefern.

Kupfersalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderungen		
		beobachtet.	bezogen auf d. Flüssigk.	Wasser.
Cu O. SO_3	19,90	+2°,86	+3°,08	+2,97
Cu O. SO_3	19,90	+2,86	+3,08	+2,97
$\text{Cu O. N}_2\text{O}_5\text{. Aq}$	30,53	+2,86	+3,08	+2,97
$\text{Cu O. N}_2\text{O}_5\text{. Aq}$	30,53	+2,86	+3,08	+2,97
Cu Cl_2	16,72	+2,81	+3,02	+2,91
Cu Cl_2	16,72	+2,84	+3,05	+2,94
Cu Cl_2	16,72	+2,80	+3,01	+2,90
$\text{Cu O. A. H}_2\text{O}$	24,87	+3,08	+3,30	+3,18
$\text{Cu O. A. H}_2\text{O}$	24,87	+3,02	+3,25	+3,12
$\text{Cu O. A. H}_2\text{O}$	24,87	+3,06	+3,29	+3,16

Das Sulfat und Chlorid wurden im wasserfreien Zustand, das Nitrat ward als feuchte Krystalle genommen, und deren Zusammensetzung durch Glühen bestimmt; 8,73 Gran lieferten so 2,83 Gran Oxyd. Da das essigsaure Salz einen kleinen Wärmetüberschuss gab, so bemühte ich mich zu entdecken, ob dies einer Besonderheit in dem Niederschlag oder der Zusammensetzung des Salzes zugeschrieben werden könne. Der beim ersten Versuch erhaltene Niederschlag wurde gesammelt; er wog 10,01 Gran oder 1 Proc. mehr als er theoretisch müßte, was, wenn man einen gleichen Ueberschuss an Aetzkali vorhanden annimmt, nur einen Fehler von 0°,03 verursachen konnte. Von den beim letzten Versuche angewand-

ten Krystallen wurden 9,40 Gran mit Salpetersäure digerirt und darauf geglüht; sie lieferten 3,74 Gran Oxyd, was genau das theoretische Resultat ist. Es scheint also, als liefere das essigsaure Kupferoxyd bei Zersetzung durch Kali $\frac{1}{3}$ Wärme mehr als die übrigen Kupfersalze.

Silbersalze.

Das salpetersaure ist das einzige von mir untersuchte Silbersalz. Ein volles Aequivalent, 42,48 Gran, durch Kali zersetzt, gab 3°,88, oder bezogen auf die entstandene Flüssigkeit 4°,17 und auf Wasser 3°,95. Zwei ähnliche Versuche mit einem halben Aequivalent gaben nahe dieselben Resultate, d. h. nachdem alle Berichtigungen gemacht und das Endresultat verdoppelt worden, 3°,90 und 3°,94.

Eisenoxydsalze.

Da die bisher untersuchten Basen alle von der Form MO waren, so war es wichtig zu untersuchen, in wie weit der gefundene Satz für Basen von der Form M_2O_3 gültig sey. Die Eisenoxydsalze schienen für den Versuch am geeignetsten; allein es hält schwer, sie im neutralen Zustand zu bekommen. Die sicherste Methode dazu besteht darin, durch Lösungen von Oxydulsalzen einen Strom von Chlorgas bis zur Sättigung hineinzuleiten und dann den Ueberschuß des Chlors durch Erwärmung auszutreiben. Auf diese Weise kann man leicht aus einer Lösung von Chlorür eine vom Chlorid erhalten, und aus einer vom schwefelsauren Oxydul ein Gemenge von Chlorid und schwefelsaurem Oxyd. Da indess die erfolgenden Oxydverbindungen die Hälfte Kali mehr zu ihrer Zersetzung erfordern als die Oxydulverbindungen, aus welchen sie entstehen, so war es nöthig von letzteren nur zwei Drittel eines Aequivalents zu nehmen, um die gewöhnliche Kalimenge beizubehalten.

Demgemäß wurden 16,40 krystallisirtes Eisenchlorür

in Chlorid verwandelt und durch Kali zersetzt; in verschiedenen Versuchen gaben sie $3^{\circ},83$; $3^{\circ},75$ und $3^{\circ},74$, was, nach allen Berichtigungen, entspricht: $3^{\circ},97$; $3^{\circ},89$ und $3^{\circ},88$. Vom krystallisirten schwefelsauren Oxydul gaben 23 Gran, eben so behandelt, $4^{\circ},09$; $4^{\circ},11$ und $4^{\circ},12$ entsprechend $4^{\circ},25$; $4^{\circ},27$ und $4^{\circ},28$. Diese Resultate, obwohl nicht identisch; kommen einander doch hinreichend nahe, besonders wenn man die Unsicherheit der ursprünglichen Zusammensetzung der krystallisirten Salze und die Schwierigkeit, alles überschüssige Chlor ohne Zersetzung auszutreiben, in Betracht zieht. Ein anderer Umstand, der diese Resultate abzuändern strebt, dessen Einfluß aber schwierig zu ermitteln ist, besteht darin, daß der entstehende Niederschlag immer Kali enthält, und zwar durch so starke Verwandtschaft mit dem Eisenoxydhydrat verbunden, daß selbst heißes Wasser nur eine theilweise Abtrennung desselben bewirkt. Sehr wahrscheinlich findet dieß bei verschiedenen Salzen in verschiedenem Maasse statt, und darin mag wohl Eine Ursache der Verschiedenheit der thermischen Effecte liegen.

Beim Rückblick auf die vorhergehenden Resultate wird man beobachten, daß während der Umtausch von Kali gegen verschiedene Basen thermische Veränderungen hervorbringt, die von $-0^{\circ},34$ bis $+4^{\circ},28$ schwanken, die größte Uebereinstimmung herrscht bei denen, die mit den Salzen von jeder Base für sich erhalten worden sind. Freilich zeigen sich in einzelnen Fällen geringe Unterschiede; allein diese sind, glaube ich, im Allgemeinen nicht größer als sie bei chemischen Reactionen vorkommen. Es ist daher zu einer vollkommenen Gleichförmigkeit der Resultate wesentlich, daß genaue Aequivalente von dem Salze und der Base angewandt werden, und ein vollständiger Austausch stattfinde. Diese Bedingungen sind aber selten erfüllt. Es ist jedoch wichtig zu bemerken, daß, mit ein Paar Ausnahmen, die beobachteten Abweichungen alle in demselben Sinne liegen,

welchen die Theorie andeutet. Die Schwierigkeit, die meisten Metallsalze im vollkommen neutralen Zustande und von fester Zusammensetzung zu erhalten, ist wohl bekannt, und bei den zerfließlichen Verbindungen kann eine besondere Analyse selten mit Vortheil angewandt werden. Die aus der Unvollkommenheit des Austausches entspringende Veränderlichkeit des Niederschlags ist eine ergiebige Quelle der Verschiedenheiten in den Resultaten, und sie wird noch vergrößert durch die Nothwendigkeit, alle diese Versuche ohne Anwendung äußerer Wärme anzustellen. Die Bildung eines Untersalzes (basischen Salzes) entwickelt weniger Wärme als die Fällung eines Oxydhydrats, offenbar weil im ersteren Fall ein unvollständiger Austausch stattfindet. Ein merkwürdiges Beispiel hiervon hatten wir bereits in der Wirkung des Kalis auf das essigsaure Zinkoxyd, wo eine große Abweichung von der gewöhnlichen Wärmeentwicklung deutlich daraus entsprang, daß der Niederschlag ein Untersalz war. Dieselbe Ursache stört ohne Zweifel oft die Genauigkeit des Resultats in andern Fällen, wo eine geringe Menge Untersalz gebildet wird. In einigen Fällen bleibt auch ein Theil der ausgetriebenen Basis in der Lösung, und in noch anderen wird ein Theil der austreibenden Basis mit dem Niederschlag gefällt. Ziehen wir alle diese Fehlerquellen in Betracht, so scheint das allgemeine Gesetz der Gleichheit der Wärmeentwicklung bei Austausch einer und derselben Base durch die vielen Fälle einer völligen Uebereinstimmung damit, im Gegensatz zu den wenigen einer geringen Abweichung davon, vollkommen bewährt zu seyn.

Es mag hier bemerkt seyn, daß es auf die Richtigkeit durchaus keinen Einfluß hat, was für eine Ansicht man über den Vorgang beim Austausche der Basen annimmt. Möge man annehmen, das Endresultat entspringe aus einer bloßen Stellvertretung der einen Base durch die andere, oder aus einer Reihe gesonderter chemischen

Veränderungen, deren jede einen gewissen Wärmeeffect hervorbringt, die allgemeinen, so eben festgestellten That- sachen bleiben dabei immer strenge richtig.

Die Abscheidung der meisten Basen in starrer Form strebt also Wärme zu entwickeln, und da dieß bei ver- schiedenen Niederschlägen in ungleichem Maafse geschieht, so lassen sich die Zahlen für die unlöslichen Basen nicht genau mit einander vergleichen. Der Betrag der aus der Fällung entspringenden latenten Wärme ist nicht bekannt, muß aber bei Bildung eines und desselben Niederschlags derselbe seyn. Die Berichtigung wegen dieses Umstan- des wird also für Salze von gleicher Base eine constante Gröfse seyn, und mithin, wenn sie angebracht wird, die Gleichheit der vorstehenden Zahlengruppen nicht ändern können. Es ist wichtig zu bemerken, dafs, ungeachtet der aus der Bildung der Niederschläge entstehenden Wärme, eine Temperaturerniedrigung eintritt, wenn Kalk oder Talkerde durch Kali ausgeschieden wird.

Im ersten Augenblick scheint diese letzte Thatsache zu beweisen, dafs Kali eine schwächere thermische Base sey als Kalk oder Talkerde; allein bei näherer Betrachtung zeigt sich, dafs ein solcher Schlufs wenigstens voreilig ist. Man muß sich nämlich erinnern, dafs wir völlig unbekannt sind mit all den chemischen Vorgängen, wel- che die in Rede stehenden Austausch begleiten. Wir wissen, dafs die austreibende Base vor der Vermischung im Hydratzustande vorhanden war, und dafs nach der Vermischung die ausgetriebene Base in demselben Zu- stand erhalten wird. Allein wir können auf keine Weise mit Sicherheit entdecken, in welchem Zustand die Basen in den Lösungen ihrer neutralen Salze existirten. Neh- men wir an, sie existirten im Hydratzustande, so drük- ken die zuvor gegebenen Zahlen genau die bei den che- mischen Austauschen entwickelte Wärme aus. Nehmen wir aber an, dafs das Kali sich von dem mit ihm ver- bundenen Wasser trenne, und andererseits der Kalk sich

während der Versuche mit Wasser verbinde, so werden jene Zahlen das allgemeine Resultat einer Reihe sehr verwickelter Vorgänge seyn. Es können andere Voraussetzungen gemacht werden, aber wir können die Richtigkeit nicht einer derselben erweisen. Nur Eins ist gewiss: dafs, wie auch diese unbekannten Vorgänge beschaffen seyn mögen, sie doch genau ähnlich sind, wenn dieselben Basen angewandt worden. Mithin sind die vorstehenden Versuche hinreichend zu erweisen, dafs bei denselben Basen die aus deren Austausch entspringende Wärme immer dieselbe ist, wenn auch die Zahlen nicht die ganze von dieser Ursache herrührende Temperaturveränderung ausdrücken.

Zu den Umständen, die möglicherweise auf diese Resultate Einfluß haben können, gehören die Temperaturveränderungen, die aus der Auflösung von Salzverbindungen in Wasser entstehen, ein neuerlich von Hrn. Graham untersuchter Gegenstand. Allein, wiewohl es richtig ist, dafs nach dem Austausch ein anderes Salz in der Lösung bleibt, als zuvor in derselben war, so muß doch bemerkt werden, dafs keins der Salze während des Processes den starren Zustand annimmt, und die erwähnten Temperaturveränderungen hängen wesentlich von dieser Bedingung ab. Aus diesem Grunde, scheint mir, können die aus dem Act der Lösung entspringenden Wärmeeffecte in keiner Weise bei diesen Versuchen in Thätigkeit treten.

Dasselbe allgemeine Princip schließt beinahe alle thermischen Resultate ein, die ich früher beschrieben habe, als entstehend aus der Wirkung von Basen und verdünnten Säuren auf einander und auf Lösungen neutraler Salze. In Fällen, wo dieselbe Base (wie zuvor erwähnt) Wasser aus einer seiner Verbindungen mit Säuren ausschied, war die entwickelte Wärme beinahe (doch nicht genau) dieselbe. Im Gegentheil, wo kein Basentausch stattfand, war entweder keine oder eine sehr geringe

ringe Temperaturveränderung. Als Beispiel von letzterem erwähne ich die Abwesenheit aller Temperaturveränderung beim Vermischen von Lösungen eines Neutralsalzes und einer wasserhaltigen Säure, die ein saures Salz zu bilden im Stande sind. Zwar hat Hr. Graham kürzlich die Beobachtung gemacht, daß die Bildung gewisser saurer Sulfate mit einer Temperaturveränderung verknüpft ist; allein die so erzeugte Temperaturverringern ist, verglichen mit der beim Austausch von Basen entstehenden, von geringerem Betrage. Es hält schwer zu beweisen, daß wirklich eine Verbindung stattfindet, wenn Lösungen vermischt werden, welche die näheren Bestandtheile einer Säure oder eines Doppelsalzes enthalten. So weit ich indeß den Gegenstand untersucht habe, sind die thermischen Eigenschaften der so gebildeten Lösungen identisch mit denen von Lösungen, die durch Lösen der krystallisirten Säure oder des Doppelsalzes in Wasser gebildet worden sind. Macht man z. B. Lösungen von doppelt- oder vierfachkleesaurem Kali, und fügt genau die zur Neutralisation erforderliche Menge Kali hinzu, so erhält man die gewöhnliche Wärme, die aus dem Austausch von Wasser gegen Kali entsteht.

Ich habe früher gezeigt, daß eine feste Wärmeentwicklung stattfindet, wenn Lösungen von den gewöhnlichen alkalischen Phosphaten und Arseniaten mit einer Lösung, die noch ein Aequivalent Base enthält, vermischt werden; während keine Temperaturveränderung eintritt, wenn eine Lösung von pyrophosphorsaurem Natron auf ähnliche Weise behandelt wird. Im ersteren Fall wird, wie Hr. Graham gezeigt hat, ein Atom basisches Wasser ersetzt durch ein Atom Alkali; im letzteren Fall ist kein basisches Wasser zugegen.

In den vorstehenden Beobachtungen ist angenommen worden, daß wenn die Vereinigung zweier Basen mit der Entwicklung einer gewissen bestimmten Wärmemenge verknüpft ist, die Trennung derselben von der Absorption

einer gleichen Wärmemenge begleitet wird. Obgleich dieser Satz in Abstracto sehr wahrscheinlich ist, so erfordert er doch einen directen Beweis durch's Experiment, und es ist um so wichtiger denselben zu liefern, als er, wenn er richtig ist, ein Mittel liefert, die Genauigkeit unserer Resultate zu bestätigen.

Die nun zu beschreibenden Versuche befähigen uns, ihn für eine besondere Reihe von Fällen nachzuweisen. In der That, nehmen wir drei Basen, wie Kali, Kupferoxyd und Wasser, die einander in obiger Ordnung zu verdrängen vermögen, und messen die Temperaturveränderungen, die entstehen, wenn die erste und zweite, die erste und dritte, und die zweite und dritte einander ersetzen, so muß die Temperaturveränderung, die aus dem ersten Austausch entsteht, gleich seyn den Temperaturveränderungen, die bei den beiden letzteren erzeugt werden. Einige wenige Beispiele werden dies erläutern.

Die Zahlen-Ausdrücke für die Wärme, welche bei Zersetzung des salpetersauren Wassers durch Kali und durch Kalk entwickelt wird, sind $6^{\circ},76$ und $7^{\circ},20$. Der Unterschied dieser Zahlen, $-0^{\circ},44$, deutet an, daß eine Temperatur-Erniedrigung von diesem Betrage stattfinden müsse, wenn die erstere Base die letztere austreibt. Wie wir vorhin gesehen, ist das Resultat des directen Versuchs $= -0^{\circ},37$. In diesem und den folgenden Fällen sind die Temperaturen nur wegen der Gefäße berichtigt, weil ich die specifischen Wärmen der Metalllösungen nicht bestimmte; der aus diesem Umstand entspringende Fehler in dem Vergleich ist ganz unbedeutend.

Bei zwei Versuchen, bei denen schwefelsaures Wasser durch Kali zersetzt wurde, war die entwickelte Wärme $7^{\circ},24$ und $7^{\circ},22$. Dieselbe Verbindung durch Ammoniak zersetzt, gab in drei Versuchen $6^{\circ},40$; $6^{\circ},53$ und $6^{\circ},51$. Der Unterschied der Mittel dieser Zahlen ist $+0^{\circ},74$. Der directe Versuch gab bei einem Versuch $+0^{\circ},75$, bei einem anderen $+0^{\circ},78$.

Die Zahl für die Wärmeentwicklung für den Austausch von Zinkoxyd gegen Wasser in schwefelsaurem Wasser ist $5^{\circ},40$; diese von $7^{\circ},22$ abgezogen, hinterläßt $1^{\circ},82$ für die Wärme bei Fällung des Zinkoxyds durch Kali. Der directe Versuch gab $1^{\circ},87$.

Zur Bestimmung der Wärme, die bei Ersetzung der Base des schwefelsauren Wassers durch Kupferoxyd frei wird, wurden zwei Versuche gemacht. Bei einem derselben wurde das Oxyd als Hydrat genommen, bei dem andern im wasserfreien Zustande, wie man es durch Fällung einer heißen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Kali erhält. Die Resultate stimmten sehr nahe mit einander, und waren $3^{\circ},52$ und $3^{\circ},53$. Zieht man das Mittel dieser Zahlen von $6^{\circ},76$ ab, so erhält man $3^{\circ},23$ als Ausdruck der Wärme, die beim Austausch von Kupferoxyd gegen Kali frei wird. Der directe Versuch gab $3^{\circ},08$.

Mit Talkerde- oder Bleisalzen läßt sich ein solcher Vergleich nicht anstellen, weil, wenn deren Lösungen durch Kali gefällt werden, nur ein unvollkommener Austausch stattfindet.

Vergleichen wir in ähnlicher Weise die übrigen Resultate, welche in dem zuvor erwähnten Aufsatz erhalten wurden, so ergibt sich, daß die Unterschiede zwischen Theorie und Erfahrung selten $0^{\circ},3$ übersteigen, — gewiß eine große Annäherung, wenn man die Mangelhaftigkeit des früher angewandten Verfahrens und die große Schwierigkeit, mit unlöslichen Basen genaue Resultate zu erhalten, in Betracht zieht.

Es mag bemerkt seyn, daß in der Wärmeentwicklung bei Lösung von Zink- und Kupferoxyd, je nachdem sie wasserhaltig oder wasserfrei sind, ein beträchtlicher Unterschied vorhanden ist, der es wahrscheinlich macht, daß bei Verbindung dieser Basen mit Wasser eine bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet.

Die vorstehenden Versuche scheinen mir hinreichend,

die Genauigkeit des schon genannten allgemeinen Satzes festzustellen, daß, wenn eine Base eine andere aus irgend einer ihrer neutralen Verbindungen verdrängt (alle im Zustande verdünnter Lösungen genommen) die Wärmeentwicklung immer dieselbe ist bei denselben Basen, aber im Allgemeinen verschieden bei verschiedenen Basen. Die kleinen Abweichungen von diesem Gesetz bei den gewöhnlichen Basen sind nicht größer, als wir sie bei anderen Untersuchungen über die Wärme beobachten; und ich habe zuvor manche Umstände angegeben, welche einige dieser Abweichungen erklären. Die bei Zersetzung der Salze von Wasser erhaltenen Resultate zeigen merkwürdigere Anomalien, wie ich früher dargethan habe. Von diesen verdient besonders hervorgehoben zu werden: die größere Wärmeentwicklung bei Neutralisation der verdünnten Schwefelsäure durch alkalische Lösungen; sie bleibt noch unerklärt. Die Anomalien, welche Kupferoxyd und Cyanwasserstoffsäure darbieten, habe ich zum Theil auf ihren Ursprung zurückgeführt. Allein die übrigen Resultate kommen einander so nahe, daß kein Zweifel übrig bleiben kann, es gelte für die Zersetzung der Salze des Wassers dasselbe Princip so gut wie für die der Salze anderer Basen.

Einen Zusammenhang zu finden zwischen den beobachteten Wärmeentwicklungen und irgend einer anderen Eigenschaft der Basen, ist mir nicht geglückt. In der folgenden Liste habe ich die bisher untersuchten Basen, geordnet nach ihren thermischen Resultaten, zusammengestellt, und neben jede die Zahl gesetzt, welche bei Zersetzung ihrer Salze durch Kali die erfolgende Temperaturveränderung ausdrückt.

CaO	—0°,36 F.	ZnO	+1°,74 F.
BaO	0,00	HgO	+1,86
SrO	0,00	PbO	+2,82
NaO	+0,08	CuO	+3,00
AdH ₂ O	+0,74	AgO	+3,99
MnO	+1,07	Fe ₂ O	+4,09.
FeO	+1,60		

Zusatz. Ueber die Bestimmung der specifischen Wärme von Flüssigkeiten.

Die genaue Bestimmung der specifischen Wärme von Flüssigkeiten ist für alle mit der Verbindungswärme zusammenhängenden Untersuchungen von solcher Wichtigkeit, daß ich mir viele Mühe gegeben habe, größere Einfachheit und Genauigkeit in die bisher zu diesem Zwecke angewandten Methoden zu bringen. Das Verfahren, welches ich beschreiben will, ist eine Abänderung von dem, welches Hr. Regnault bei seinen schätzbaren Untersuchungen über die specifische Wärme einfacher und zusammengesetzter Körper befolgt hat, und ich verdanke auch diesem genauen Physiker die Kenntniß der wichtigsten Vorsichtsmafsregeln, die bei Untersuchungen dieser Art zu treffen sind.

Das allgemeine Princip der folgenden Methode besteht darin, daß man die Temperaturanwüchse beobachtet, welche Wasser und die zu untersuchende Flüssigkeit zeigen, wenn darin ein heißer Körper erkaltet. Statt indeß, wie gewöhnlich geschah, eine heiße Metallkugel zu nehmen, deren Temperatur im Moment der Eintauchung nicht absolut genau bekannt seyn kann, nahm ich ein Thermometer mit sehr großem Behälter, so eingerichtet, daß das Quecksilber nicht eher in dem Stiel erscheint, als bis es nahe zum Siedpunkt des Wassers erhitzt ist. Der cylindrische Behälter hatte ungefähr zwei Zoll in Länge und einen halben Zoll im Durchmesser. Auf dem Stiel ist eine Marke, entsprechend dem Punkt 201° F., welcher etwa anderthalb Zoll über dem Behälter liegt. Diefs Instrument läßt sich mittelst eines sehr einfachen Apparats leicht so weit erhitzen, daß das Quecksilber etwas über die Marke steigt.

Das Erste bei diesem Verfahren ist, daß man den thermischen Werth des Behälters und eines kleinen daranstossenden Stücks des Stiels genau in Wasser ausdrücke. Zu dem Ende bringt man ein gewisses Gewicht Wasser

in ein cylindrisches Gefäß von dünnem Messing, welches in einem größeren Gefäß von Weisblech hängt. In dem Wasser hängt ein sehr empfindliches (leicht bis $\frac{1}{30}$ Grad ablesbares) Thermometer mit langem cylindrischen Behälter, und das Ganze ist so eingerichtet, daß die anfängliche Temperatur der Flüssigkeit etwa 5° unter der der umgebenden Luft liegt.

Der Beobachter, nachdem er das Wasser im Messinggefäß mit einem sehr leichten Glasstab umgerührt hat, liest die Temperatur laut ab, die, nebst der Zeit, von einem Gehülfen aufgezeichnet wird. Dann hebt der erstere das große Thermometer aus dem Heizapparat (dessen störender Einfluß durch einen hölzernen Schirm sorgfältig abgehalten ist), und wartet, es in gehöriger Entfernung von dem Wasser haltend, den Augenblick ab, wo das Quecksilber die Marke erreicht, worauf er es sogleich eintaucht. Die Zeit der Eintauchung wird wieder aufgezeichnet, und das Ganze $3\frac{1}{2}$ Minuten sanft in der Flüssigkeit herum bewegt. Da die Temperatur der letzteren nun immer ihr Maximum erreicht hat, so wird der neue Stand des Thermometers beobachtet. Die Endtemperatur läßt man niemals höher als 2° über die der Luft steigen.

Wenn alle obige Bedingungen erfüllt worden, so sind die Berichtigungen wegen des erwärmenden und erkältenden Einflusses der Luft sehr klein; doch dürfen sie nicht vernachlässigt werden. Für jeden (Fahrenheit'schen) Grad Ueberschuß fand sich die Erwärmung $= 0^{\circ},01$ pro Minute, und da zwischen der Beobachtung der Anfangstemperatur und dem Eintauchen des erhitzten Instruments gewöhnlich 10 bis 20 Secunden verflossen, so war die Berichtigung für diese Beobachtungszeit leicht gemacht. Es ward angenommen, daß während der ersten Minute nach der Eintauchung der erwärmende und der erkältende Proceß einander aufwögen; und für die letzten $2\frac{1}{2}$ Minuten wurde die Berichtigung in der Hypothese

gemacht, daß die Flüssigkeit sich während dieser Periode auf dem Endmaximum befinde. Für jeden Grad (Temperatur-) Ueberschufs fand sich die Erwärmung $= 0^{\circ},012$ pro Minute, wenn die Flüssigkeit in beständiger Bewegung gehalten wurde.

Kennt man das Gewicht des Wassers, den Wasserwerth der verschiedenen Theile des Instruments, die vom Wasser gewonnene und vom Instrument verlorne Temperatur, so besitzt man alle nöthigen Data zur Berechnung des thermischen Werthes des letzteren, ausgedrückt in Wasser.

Wiederholt man denselben Versuch mit einem gleichen Volum der Flüssigkeit, deren specifische Wärme bestimmt werden soll, so erhält man den thermischen Werth desselben Instruments, ausgedrückt in der Flüssigkeit. Aus diesen Werthen läßt sich die specifische Wärme berechnen. Ein gleiches Volum von der Flüssigkeit wurde angewendet, um das Instrument in allen Fällen bis genau zur selben Tiefe einzutauchen, und aus demselben Grunde wurde es immer senkrecht in die Flüssigkeit getaucht, und in dieser Stellung beim Umrühren erhalten. Bevor man das endliche Resultat berechnet, ist es nöthig ein angenähertes zu haben, damit man den thermischen Werth des Messinggefäßes etc. ausgedrückt in der Flüssigkeit finden könne. Diefes ist ohne merklichen Fehler leicht in Praxis gethan. Wenn die specifische Wärme der Flüssigkeit bedeutend von der des Wassers abweicht, so muß die Berichtigung wegen des erwärmenden und erkältenden Einflusses der Luft auch abgeändert werden.

Die Gewichte der verschiedenen Theile des Instruments und deren Wasserwerthe waren folgende:

Quecksilber im Thermometerbehälter, durch welches der Temperaturanwuchs gemessen wurde, 300 Gr. $\times 0,033$	9,9
Glas des Behälters und des eingetauchten Stücks vom Stiel 24 Gr. $\times 0,14$	3,3
Gläserner Röhrstab 20 Gr. $\times 0,14$	2,8
Messinggefäß 420 Gr. $\times 0,094$	39,5
Wasserwerth des ganzen Apparats	55,5
Der Werth des Apparats, ausgedrückt in den folgenden Lösungen, ist 57,0 Gran.	

Nennen wir nun:

D den Unterschied zwischen 201° F. und der Endtemperatur der Flüssigkeit oder die vom Instrument verlorne Wärme; — e den Ueberschufs der Endtemperatur über die der Luft; — I den beobachteten Temperaturanwuchs, — I_c den berichtigten Anwuchs; — F das Gewicht der Flüssigkeit; V den Werth des Apparats ausgedrückt in der Flüssigkeit; — X den Werth des Instruments, ausgedrückt in der Flüssigkeit, so finden wir:

Destillirtes Wasser.

	I.	II.	III.	IV.	V.
D	132°,0	131°,7	132°,8	132°,5	132°,8
e	1,1	0,3	0,4	1,4	2,2
I	6,38	6,45	6,46	6,40	6,40
I_c	6,39	6,44	6,45	6,43	6,45
F	1234,5	1234,5	1234,5	1234,5	1234,5
V	55,5	55,5	55,5	55,5	55,5
X	62,45	62,60	62,65	62,60	62,65
Mittlerer Werth in Wasser = 62°,59.					

Lösung von schwefelsaurem Kali.

(100 Th. enthalten 2,18 Salz.)

	I.	II.	III.
D	131°,8	132°,2	132°,4
e	1,3	1,1	1,0
I	6,38	6,42	6,45
I_c	6,41	6,43	6,46
F	1264,5	1264,5	1264,5
V	57,0	57,0	57,0
X	64,27	64,28	64,48.

Mittelwerth in Lösung = 64,34; spec. Wärme = 0,973.

Lösung von salpetersaurem Kali.

(100 Th. enthalten 2,53 Salz.)

	I.	II.	III.
<i>D</i>	135°,8	135°,5	135°,7
<i>e</i>	1,1	1,4	1,0
<i>I</i>	6,59	6,56	6,57
<i>I_c</i>	6,60	6,59	6,58
<i>F</i>	1264,5	1264,5	1264,5
<i>V</i>	57,0	57,0	57,0
<i>X</i>	64,23	64,27	64,08.

Mittelwerth in Lösung = 64,19; spec. Wärme = 0,975.

Lösung von Chlorkalium.

(100 Theile enthalten 1,86 Salz.)

	I.	II.	III.	IV.
<i>D</i>	132°,8	132°,4	132°,3	132°,4
<i>e</i>	1,6	1,6	1,6	1,6
<i>I</i>	6,45	6,43	6,42	6,43
<i>I_c</i>	6,48	6,46	6,45	6,46
<i>F</i>	1264,5	1264,5	1264,5	1264,5
<i>V</i>	57,0	57,0	57,0	57,0
<i>X</i>	64,48	64,48	64,43	64,48.

Mittelwerth in Lösung = 64,47; spec. Wärme = 0,971.

Lösung von essigsaurem Kali.

(100 Th. enthalten 2,45 Salz.)

	I.	II.	III.
<i>D</i>	133°,5	132°,9	133°,1
<i>e</i>	1,8	2,1	1,8
<i>I</i>	6,46	6,44	6,46
<i>I_c</i>	6,50	6,49	6,50
<i>F</i>	1264,5	1264,5	1264,5
<i>V</i>	57,0	57,0	57,0
<i>X</i>	64,34	64,53	64,54.

Mittelwerth in Lösung = 64,47; spec. Wärme = 0,971.

III. Methode zur Bestimmung der entwickelten Wärmemengen auf nassem Wege; von Hrn. Hefs.

(*Bullet. de la classe physico-math. de l'acad. de St. Petersb.,*
T. IV, p. 34.)

1) Seit die Frage über die bei chemischen Verbindungen entwickelten Wärmemengen durch die ihr von der Pariser Academie geschenkte Aufmerksamkeit ein neues Gewicht erlangt hat, konnte Niemand mehr als ich interessirt seyn, das erste Gesetz, welches ich über die vielfachen Wärmeproportionen aufgestellt hatte, auf eine strenge Weise zu bestätigen. Ich unterwarf es zahlreichen Prüfungen, und kam dabei auf eine allgemeine Methode zur Bestimmung der bei chemischen Verbindungen entwickelten Wärmemengen auf nassem Wege.

2) Gesetzt man habe als Ausgangspunkt eine Substanz, die mehre Hydrate zu bilden vermag, z. B. Schwefelsäure. Man nehme von jedem dieser Hydrate ein solches Gewicht oder Volum, das sie alle eine gleiche Menge wasserfreier Säure enthalten. Man bestimmt darauf die Wassermenge, die nöthig ist, um jedes der Hydrate auf einen festen, für alle gleichen, Gehalt zurückzuführen. Nach diesen Vorbereitungen nehme man an, das die durch das Zeichen + verknüpften Formeln die Quantitäten und die Natur der zu verbindenden Substanzen vorstellen, und das diese Substanzen sich auf gleicher Temperatur befinden. Gesetzt

$\text{H} \ddot{\text{S}} + 21\text{H}$ entwickle Wärme A

$\text{H}^2 \ddot{\text{S}} + 20\text{H}$ - - - B

$\text{H}^3 \ddot{\text{S}} + 19\text{H}$ - - - C

$\text{H}^6 \ddot{\text{S}} + 16\text{H}$ - - - D.

Bezeichnet man nun durch M das Gemenge oder die entstandene Verbindung, durch c die specifische Wärme der Flüssigkeit und durch t die Temperaturzunahme, so haben wir für die Wärmemengen A, B, C :

$$Mct = A$$

$$Mct_1 = B$$

$$Mct_2 = C$$

und da unter den Bedingungen der Anstellung des Versuchs die Werthe M und c constant bleiben, so hat man:

$$A : B : C = t : t_1 : t_2,$$

was darauf zurückkommt, daß die entwickelten Wärmemengen den Temperaturanwüchsen proportional sind.

Um die Werthe von A, B, C (was Wärmemengen sind) zu erhalten, muß man den Werth von c oder die specifische Wärme kennen. Dahin gelangt man folgendermaßen. M besteht in jeder Gleichung aus zwei Größen, deren eine die Säure und deren andere das Wasser ist; erstere bezeichnen wir mit α , letztere mit β . Für die entwickelte Wärme haben wir, angenommen α und β seyen auf derselben Anfangstemperatur:

$$(\alpha + \beta)tc = A.$$

Wiederholt man nun den Versuch bei einer andern Temperatur von β , so addirt oder subtrahirt man nach Belieben eine bestimmte Wärmemenge. Sey $\beta\tau$ diese Menge. Wir haben dann, vorausgesetzt die Säure α sey bei derselben Temperatur wie im vorhergehenden Versuch genommen:

$$(\alpha + \beta)ct' = (\alpha + \beta)ct - \beta\tau;$$

da t und t' die Unterschiede zwischen der Anfangstemperatur der Säure und der Endtemperatur des Gemisches sind, so wird man haben:

$$c = \frac{\beta\tau}{(\alpha + \beta)(t - t')}.$$

Man darf sich nicht begnügen, c bloß für den Werth von A zu bestimmen; es muß für jede Gleichung geschehen. Alle diese Werthe müssen übereinstimmen, und somit einen Beweis von der Richtigkeit der erhal-

tenen Resultate geben, wie sie auch zugleich zur Auf-
findung der wahrscheinlichen Fehlergränze dienen.

3) Uebersetzt man den Ausdruck $(\alpha + \beta)tc = A$ in

$$(\dot{H}^6 \ddot{S} + 19 \dot{H})tc = Mtc,$$

so bemerkt man, daß die spezifische Wärme der Elemente nicht angegeben ist. Die spezifische Wärme des Wassers bedarf dessen nicht, da sie zur Einheit angenommen ist; allein die der Säure werden wir mit c' angeben. Wir sahen so eben, wie man den Werth von c bestimmen konnte; wir werden also voraussetzen, der Ausdruck $(\dot{H}^{12} \ddot{S}.c' + 13 \dot{H})tc$ sey $= A$ und enthalte nur die Unbekannte c' . Man muß sich wohl hüten aus dieser algebraischen Gleichung den Werth von c' zu ziehen, denn dieß schloße eine Hypothese ein. (Ein ähnlicher Fehler wurde von Rudberg begangen, ohne daß er gerügt worden wäre; Poggendorff's Annalen, Bd. 35, S. 474.) Hier war der Versuch so eingerichtet, daß $M = \dot{H}^{25} \ddot{S}$; richten wir uns aber so ein, daß M zuletzt $\dot{H}^{12} \ddot{S}$ sey, so wird man z. B. haben $(\dot{H}^6 \ddot{S}c'' + 6 \dot{H})t'c' = A'$. Man wird also den Werth von c' bestimmen, wie es eben angegeben worden. Man geht hierauf zum Werth von c'' zurück, sofern es mit der Leichtigkeit der Ausführung verträglich ist, und gelangt so mit bekannter Genauigkeit zu der Relation zwischen c , c' , c'' , d. h. zu der Relation zwischen den specifischen Wärmen einer Säure von verschiedenen Concentrationsgraden.

4) Wenn die von den Formeln der §. 2 angegebenen Mengen von Säure und Wasser so gewählt werden, daß man bei zweckmäßigem Operiren Multipla der Wärmemengen bekommt, so wird man, wenn man die kleinste Menge a nennt, in Bezug auf jede Säure die folgenden Multipla haben:

$$\dot{H} \ddot{S} = 5a$$

$$\dot{H}^2 \ddot{S} = 3a$$

$$\dot{H}^3 \ddot{S} = 2a$$

$$\dot{H}^6 \ddot{S} = a.$$

Gesetzt nun, daß man, statt genau die erforderliche Wassermenge zu nehmen, deren mehr oder weniger genommen habe.

Im ersten Fall hat man zu der Gröfse a eine gewisse Wärmemenge x hinzuzufügen. Allein nach den Bedingungen des Versuchs bleibt diese Menge nicht dieselbe für alle angegebenen Wässerungsstufen, und man hat $5a+x$, $3a+x$, $2a+x$ und $a+x$, so daß, wenn man die daraus entstehenden Gleichungen zu je zwei combinirt, die Werthe von a und x daraus herleiten kann. Da man aber immer denselben Werth von x erhalten muß, so dient dies zur *Prüfung der Genauigkeit der Versuche*. Diese Prüfungsweise ist weniger mühsam als die der specifischen Wärme.

Wie man sieht ist es *unerläßlich so zu arbeiten, daß das definitive Gemisch immer von gleichem Gehalte sey*. Sich von dieser Regel entfernen, ist ein grober Fehler, den man nicht durch Rechnung verbessern kann.

Man wird also bemerken: wenn die Wassermenge größer ist als sie seyn muß, um genaue Multipla von Wärmemengen zu bekommen, *so sind alle vom Versuch gelieferten Wärmemengen zu groß in Bezug auf die folgenden, von der schwächsten Säure ausgegangen*. Das Gegentheil findet statt, wenn die Wassermenge zu gering ist.

Es ist überflüssig zu bemerken, daß eine analoge Methode, wie die oben auseinandergesetzte auch für die Wärmemengen gilt, die bei Sättigung von Säuren durch Alkalien entwickelt werden, vorausgesetzt, daß man eine Säure nehme, deren Wässerungsstufen wohl studirt worden sind.

Ich stelle das Endergebnis einiger Versuche hieher, um später für diesen Gegenstand wesentliche Betrachtungen daran zu knüpfen.

	t	c	Entwickelte Wärme.
$\text{H} \ddot{\text{S}} + 21 \text{H}$	37,2		205,01
$\text{H}^2 \ddot{\text{S}} + 20 \text{H}$	22,4		123,44
$\text{H}^3 \ddot{\text{S}} + 19 \text{H}$	15,1	0,8642	83,181
$\text{H}^6 \ddot{\text{S}} + 16 \text{H}$	7,5	0,8645	41,33.

Bemerkung. Die entwickelte Wärme ist auf ein Gramm voraussetzlich wasserfreier Säure bezogen. Man macht $M=1481,0$ Grm. und $Mc=3874$. Der Wasserwerth des Glasgefäßes ist $=285$.

Bei einer anderen Reihe von Versuchen, die ich eigens zum Studium der vorgeschlagenen Methode machte, die ich aber, was die absolute Wärmemenge betrifft, für nicht so genau halte, weil die angewandte Säure etwas Stickstoffoxyd enthielt, bekam ich 41,21 als Einheit für die Säure H^6S und die folgende specifische Wärme, für

$H^2\ddot{S}$ zurückgeführt auf $H^{2+}\ddot{S}$	0,8907
$H^3\ddot{S}$ - - - -	0,8937
dito - - - -	0,8916
$H^6\ddot{S}$ - - - -	0,8925
$H^{12}\ddot{S}$ - - - -	0,8943
dito - - - -	0,8943
Mittel	0,89286.

Ich glaube, daß die erhaltenen Resultate mit aller Sicherheit bei den thermo-chemischen Rechnungen angewandt werden können. Und wenn, wie ich zu glauben geneigt bin, die Versuche des Hrn. Abria mit wasserfreier Säure keinen zu groben Fehler einschließen, so kann man annehmen, daß das erste Aequivalent Wasser drei Mal so viel Wärmemenge entwickelt als das zweite. Alsdann sind die Zahlen:

$\ddot{S}+H$	247,98
$H\ddot{S}+H$	82,66
$H^2\ddot{S}+H$	41,33
$H^3\ddot{S}+3H$	41,33
$\ddot{S}+6H$	413,30 = 10. 41,33.

Da ich bei Veröffentlichung dieser Methode den Zweck habe zu zeigen, daß jede Untersuchung über die Wärmemenge wenigstens auf nassem Wege einer strengen Prüfung unterworfen werden kann, so ist zu wünschen, daß künftig jede neue Arbeit die nöthigen Data zur Feststellung ihres Genauigkeitsgrades enthalte.

IV. *Ueber eine Reihe von Doppelsalzen aus Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd;*
von Thomas Brooks.

Das Quecksilberoxydul bildet mit dem Quecksilberoxyd eine Reihe von basischen Doppelsalzen. Von diesen ist bisher nur das salpetersaure Salz bekannt gewesen, aber hinsichtlich seiner Zusammensetzung nicht richtig erkannt worden.

Salpetersaures Quecksilberoxydul-Oxyd.

Das salpetersaure Quecksilberoxydul, sowohl das neutrale als das basische, sind im krystallisirten Zustande bekanntlich von weißer Farbe. Bewahrt man sie indessen längere Zeit unter der Flüssigkeit auf, in welcher sie sich gebildet haben, so werden sie nach und nach gelb. Das gelbe Salz, das sich auf diese Weise durch die Länge der Zeit bildet, verdankt seine Entstehung einer theilweisen höheren Oxydation. Das gebildete Oxyd verbindet sich mit unzersetztem Oxydul zu einem basischen Doppelsalze. Dafs dieses gelbe Doppelsalz sich schnell unter Abscheidung von Quecksilber durch Kochen des basischen und des neutralen salpetersauren Quecksilberoxyduls mit Wasser erzeugt, ist vor längerer Zeit von Hrn. H. Rose bemerkt worden ¹⁾.

Man kann das gelbe Doppelsalz sehr rein und von immer gleicher Zusammensetzung nach einer Vorschrift erhalten, welche mir Hr. Wittstock mitgetheilt hat. Man bringt in einem sehr geräumigen Medicinglase in einem Sandbade 1 Theil Quecksilber, etwa $\frac{1}{2}$ Pfund, mit $1\frac{1}{2}$ Theile oder $\frac{3}{4}$ Pfund reiner Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2, zum Kochen, und erhält das Ganze im

2) Poggendorff's Annalen, Bd. 54, S. 121.

Kochen, bis das Quecksilber vollständig von der Säure aufgelöst worden ist, wozu ungefähr drei Stunden erforderlich sind. Schon während dieser Zeit fängt das gelbe Salz an sich abzusetzen. Nach dem vollständigen Auflösen des Quecksilbers erhält man das Ganze in einer Temperatur, die dem Kochen nahe ist, während welcher Zeit sich eine bedeutende Menge des Salzes absondert. Man gießt darauf die Mutterlauge ab, befreit das Salz von aller Flüssigkeit durch Löschpapier und preßt es damit. Die Mutterlauge ferner erhitzt, läßt noch mehr des gelben Salzes während des Erhitzens fallen, welche man auf dieselbe Weise absondert. Endlich aber setzt sich das gelbe Salz, mit einem weissen gemengt, ab, das basisch salpetersaures Quecksilberoxydul ist.

Man erhält nach dieser Vorschrift das Salz immer von derselben Beschaffenheit; es ist indessen nothwendig, dafs man die angegebenen Verhältnisse genau beobachtet. Besonders aber ist erforderlich, dafs die Salpetersäure genau das richtige spec. Gewicht habe, und vollkommen rein sey.

Das Salz ist wasserfrei; es enthält nur etwas Decrepitationswasser, das es vollständig verliert, wenn es im zerriebenen Zustande längere Zeit der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt wird, wodurch es nicht verändert wird. Die Farbe des Salzes wird nur tiefer gelb beim Erhitzen; beim Erkalten aber ist die Farbe dieselbe wie vor dem Erhitzen.

Man kann das Salz nach und nach einer Temperatur von sogar 200° C. aussetzen, ohne dafs es bedeutend verändert wird. 7,01 Grm. des Salzes wogen

bei 116° C.	7,01 Grm.
-------------	-----------

bei 132°	-	7,0085	-
----------	---	--------	---

bei 140°	-	7,0085	-
----------	---	--------	---

bei 170°	-	7,0075	-
----------	---	--------	---

bei 180°	-	7,0055	-
----------	---	--------	---

bei 200°	-	6,999	-
----------	---	-------	---

bei dieser Temperatur nahm es eine oranienrothe Farbe an, wurde aber beim Erkalten doch fast so gelb wie vorher.

Bei 220 wog es 6,990; sehr lange dieser Temperatur ausgesetzt 6,982, und endlich erst bei 260° entwickelte sich salpetrichte Säure. Das Salz nahm eine stark dunkelrothe Farbe an, aber nach dem Erkalten konnte man bemerken, daß einige Stellen noch ihre gelbe Farbe behalten hatten. Einer etwas stärkeren Hitze ausgesetzt, giebt es sehr reines Quecksilberoxyd.

Daß im gelben Salze Quecksilberoxydul, verbunden mit Quecksilberoxyd, im basischen Zustande enthalten sey, kann durch bekannte einfache Versuche leicht bewiesen werden. Reibt man das Salz mit Chlornatrium zusammen, so wird es nach und nach braunroth. Setzt man Wasser hinzu und filtrirt das Aufgelöste vom Unaufgelösten, so findet man in der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser die Gegenwart von Quecksilberoxyd. Uebergießt man das Unaufgelöste mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so löst diese Quecksilberoxyd auf, und hinterläßt Quecksilberchlorür ungelöst.

Durch kaltes Wasser wird das gelbe Salz nicht verändert. Wird es aber beim Zutritt der Luft mit Wasser lange und anhaltend gekocht, während das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit erneuert wird, so bleibt salpetersaures Quecksilberoxydul in der Auflösung, während Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber abgeschieden werden.

Wird hingegen das gelbe Salz lange und anhaltend in einem Kolben beim Ausschuß der Luft gekocht, so wird das Salz nicht schwarz. Es entwickelt sich dabei kein Gas, selbst wenn das Kochen zwei Stunden hindurch fortgesetzt worden ist. Die Auflösung enthält dann nur salpetersaures Quecksilberoxyd, das auflöslicher als das Oxydulsalz ist, mit einer Spur von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Wäscht man darauf das Salz aus,

so enthält das Waschwasser Oxyd und Oxydul, und im Rückstande bleiben ebenfalls beide Oxyde mit Salpetersäure verbunden zurück.

Behandelt man das Salz mit einer Auflösung von Kalihydrat, so enthält die von den Oxyden filtrirte Flüssigkeit, ausser freiem Kali, nur salpetersaures Kali, das man in deutlichen und grossen Krystallen erhalten kann.

Wird das Salz im trocknen gepulverten Zustande in einem Reagenzglase mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte übergossen, so erfolgt zuerst keine Veränderung. Es entwickelten sich darauf sparsam farblose salpetersaure Dämpfe, nur durch die Nebel bemerkbar, die sie an einem darüber gehaltenen, mit Ammoniakflüssigkeit benetzten Glasstab hervorbringen. Nach ungefähr 24 Stunden hat sich Alles in eine weisse Salzmasse verwandelt. Erhitzt man nun das Ganze, so wird die ausgeschiedene Salpetersäure durch den Ueberschuss der hinzugesetzten Schwefelsäure zersetzt, und es zeigen sich röthliche Dämpfe, doch ziemlich sparsam.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Säure des Salzes Salpetersäure sey, und keine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs.

Die Menge des Oxyduls wurde im Salze bestimmt, indem eine gewogene Menge desselben mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure in der Kälte behandelt wurde. Es bildete sich dadurch Quecksilberchlorür, das man auf einem gewogenen Filtrum abschied. Aus der getrennten Flüssigkeit wurde vermittelst Schwefelwasserstoffgas das aufgelöste Quecksilberchlorid in Schwefelquecksilber verwandelt, dessen Gewicht bestimmt, und daraus die Menge des Oxyds im Salze berechnet wurde.

Die Resultate meiner Versuche sind folgende:

1) 4,1460 Grm. des getrockneten Salzes gaben 2,1135 Grm. Quecksilberchlorür und 1,9445 Grm. Schwefelquecksilber.

2) 0,906 des Salzes gaben 0,4195 Grm. Chlorür und 0,4330 Grm. Schwefelquecksilber.

3) 1,024 Grm. gaben 0,4925 Grm. Chlorür und 0,5105 Grm. Schwefelquecksilber.

4) 0,9762 Grm. gaben 0,471 Grm. Chlorür und 0,4665 Grm. Schwefelquecksilber.

Die in Procenten berechneten Mengen von Oxydul und Oxyd sind folgende:

	I.	II.	III.	IV.
Quecksilberoxydul	45,10	43,89	42,55	42,69
Quecksilberoxyd	43,66	44,49	46,41	44,49

Das Mittel aus diesen vier Versuchen ist:

		Sauerstoffgehalt.	
Quecksilberoxydul	43,55	1,65	I
Quecksilberoxyd	44,76	3,27	2.

Bei dem ersten von diesen Versuchen erhielt ich, bei der bedeutenden Menge des angewandten Salzes etwas zu viel Quecksilberchlorür, weil etwas von dem Salze bei der Behandlung mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure unzersetzt blieb. Es ist, um ein genaueres Resultat zu erhalten nothwendig, wenig von dem Salze zur Untersuchung anzuwenden, weil eine zu große Menge des erhaltenen unlöslichen Chlorürs eine geringe Menge des Salzes gegen die Einwirkung der sehr verdünnten Säure schützen kann. Andererseits ist es durchaus nothwendig, wie es sich von selbst versteht, bei der Zersetzung des Salzes jede, selbst eine sehr gelinde Erwärmung zu vermeiden, weil sich dadurch leicht Quecksilberchlorid und salpetersaures Oxyd bilden kann. In der That erhielt ich, als ich das Salz mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen hatte, und das Ganze in die Röhre eines mäßig erhitzten Stubenofens setzte, eine höchst geringe Menge Chlorür, die nur 2,26 Proc. Oxydul entsprach, dahingegen eine sehr große Menge von Schwefelquecksilber, welche 89,24 Proc. Oxyd gleich kam.

Statt das Oxyd als Schwefelquecksilber zu bestimmen, suchte ich es bei andern Analysen mittelst einer

Auflösung von ameisensaurem Natron in Quecksilberchlorür zu verwandeln. Diese Methode der Bestimmung glückte mir aber nicht. Ich habe länger als acht Tage die Auflösung des Chlorids mit ameisensaurem Natron digerirt; aber die vom gebildeten Chlorür abfiltrirte Flüssigkeit enthielt noch viel Chlorid aufgelöst, welches sich auch nach längerer Zeit selbst durch stärkeres Erhitzen fast bis zum Kochen nicht vollständig in Chlorür verwandelte. Ich kann nicht die Ursache des Mißlingens dieses Versuchs angeben. — Ich erhielt aus 2,8792 Grm. des bei 100° getrockneten salpetersauren Salzes, durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure 1,450 Grm. Quecksilberchlorür, 44,55 Proc. Quecksilberoxydul entsprechend; darauf durch ameisensaures Natron noch 1,0645 Grm. Chlorür, und endlich, als sich aus der Flüssigkeit kein Chlorür durch ferneres Behandeln mit ameisensaurem Natron mehr absetzen wollte, noch 0,3015 Grm. Schwefelquecksilber vermittelst Schwefelwasserstoffgas. Jene Menge von Chlorür und diese Menge von Schwefelquecksilber entsprechen zusammen 43,70 Proc. Quecksilberoxyd.

Die Menge der im gelben Salze enthaltenen Salpetersäure wurde bei einem Versuche vermittelst Baryterdehydrat gefunden, welches mit dem fein gepulverten Salze und etwas Wasser lange und anhaltend digerirt wurde. In der filtrirten Flüssigkeit wurde die überschüssige Baryterde durch Kohlensäuregas entfernt, und darauf die salpetersaure Baryterde dem Gewichte nach bestimmt. Das erhaltene Resultat war aber weniger genau, als das, welches ich bei Anwendung von kohlensaurer Baryterde erhielt, mit welcher ich das gepulverte Salz, nach Hinzufügung einer hinreichenden Menge von Wasser, längere Zeit digerirte. Die filtrirte Auflösung wurde mit Schwefelsäure versetzt, und aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde das der Salpetersäure berechnet.

Das Resultat der Versuche war folgendes:

1) 4,956 Grm. des Salzes mit Baryterdehydrat behandelt, gaben 1,5005 Grm. salpetersaurer Baryterde.

2) 3,8005 Grm. vom Salze, mit kohlensaurer Baryterde (wie die folgenden) behandelt, gaben 0,9125 Grm. schwefelsaurer Baryterde.

3) 2,3885 Grm. gaben 0,565 Grm. schwefelsaurer Baryterde.

4) 2,909 Grm. gaben 0,664 Grm. schwefelsaurer Baryterde.

5) 1,9935 Grm. gaben 0,470 Grm. schwefelsaurer Baryterde.

Dieses entspricht folgenden Procenten von Salpetersäure:

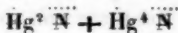
I.	II.	III.	IV.	V.
12,54	11,14	10,98	10,59	10,94.

Das Mittel aus diesen Bestimmungen ist 11,23 Proc. Salpetersäure, in welcher 8,29 Sauerstoff enthalten sind.

Das Salz besteht also aus:

Quecksilberoxydul	43,55
Quecksilberoxyd	44,76
Salpetersäure	11,23
	<hr/>
	99,54.

Die Sauerstoffmengen in den drei Bestandtheilen verhalten sich wie 1 : 2 : 5; und die der Basen zu der der Säure wie 3 : 5. Die Zusammensetzung des Salzes kann wohl am besten durch die chemische Formel



ausgedrückt werden. Die hiernach berechnete Zusammensetzung im Hundert ist:

Quecksilberoxydul	43,57
Quecksilberoxyd	45,22
Salpetersäure	11,21
	<hr/>
	100,00.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul-Oxyd.

Durch das salpetersaure Quecksilberoxydul-Oxyd können andere basische Quecksilbersalze dargestellt werden, welche Oxydul und Oxyd enthalten.

Wird das salpetersaure Salz mit einem Ueberschuss einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Natron schwach erhitzt, nicht aber damit gekocht, so löst sich salpetersaures Natron auf, und es bildet sich ein dem salpetersauren entsprechendes schwefelsaures Salz.

Dieses Salz hat eine ähnliche Farbe wie das analoge salpetersaure Salz. Es ist unlöslich im kalten Wasser, und kann vollkommen durch dasselbe ausgewaschen werden. Auch durch's Kochen mit Wasser wird es nicht zersetzt. Es enthält, völlig ausgewaschen, keine Spur von Salpetersäure, auch kein chemisch gebundenes Wasser.

Es wird schon in der Kälte durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt, welche daraus Quecksilberchlorür abscheidet. In der von demselben getrennten Flüssigkeit giebt Schwefelwasserstoffgas einen bedeutenden Niederschlag von Schwefelquecksilber, und eine Auflösung von Chlorbaryum eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde.

Die Analyse des Salzes geschah auf diese Weise, daß zuerst das Oxydul durch sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure als Quecksilberchlorür abgeschieden, darauf durch Chlorbaryum die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde bestimmt, und endlich durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilberoxyd als Schwefelquecksilber gefällt wurde. — Die Resultate von drei angestellten Untersuchungen waren folgende:

I. 0,7185 Grm. gaben 0,361 Grm. Chlorür; 0,3615 Grm. Schwefelquecksilber und 0,179 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,8725 Grm. gaben 0,436 Grm. Chlorür; 0,439 Grm. Schwefelquecksilber und 0,2185 Grm. schwefelsaure Baryterde.

III. 0,987 Grm. gaben 0,4965 Grm. Quecksilberchlorür und 0,4905 Grm. Schwefelquecksilber.

Das angewandte Salz war vor der Untersuchung bei 100° C. getrocknet worden.

Die Zusammensetzung des Salzes im Hundert ist hier-nach folgende:

	I.	II.	III.
Quecksilberoxydul	44,45	44,21	44,50
Quecksilberoxyd	46,84	46,84	46,26
Schwefelsäure	8,56	8,60	
	<hr/> 99,96	<hr/> 99,65.	

Man ersieht aus diesen Untersuchungen, daß das Salz gegen ein Atom des Oxyduls zwei des Oxyds enthält, und daß seine Zusammensetzung durch die chemische Formel $\text{Hg}^{\circ}\ddot{\text{S}} + \text{Hg}^{\circ}\ddot{\text{S}}$ ausgedrückt werden könne. Die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung im Hundert ist:

Quecksilberoxydul	44,88
Quecksilberoxyd	46,58
Schwefelsäure	8,54
	<hr/> 100,00.

Die Zersetzung des salpetersauren Salzes durch schwefelsaures Natron ist also eine ganz einfache, indem hierbei eben so viel Atome Schwefelsäure sich mit den Oxyden des Quecksilbers verbunden haben, als Atome Salpetersäure als salpetersaures Natron ausgetreten sind.

Das basisch schwefelsaure Quecksilberoxyd, welches in dem Salze mit basisch schwefelsaurem Quecksilberoxydul verbunden ist, ist von anderer Zusammensetzung als das bisher allein bekannte basisch schwefelsaure Quecksilberoxyd, das durch Behandlung des neutralen Salzes mit Wasser entsteht, und das den Namen *Turpethum minerale* erhalten hat. Diefes hat bekanntlich die Zusammensetzung Hg^3S .

Man ist noch ziemlich allgemein der Meinung, daß bei der Zersetzung des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mittelst des Wassers dasselbe in ein basisches und in ein saures Salz verwandelt werde. Indessen schon H. Rose hat gezeigt, daß die Existenz eines solchen sauren Salzes durchaus nicht erwiesen ist, und daß das Wasser bei dieser Zersetzung in sofern wirke, als es als Base auftritt, und das Quecksilberoxyd, das schwach basische Eigenschaften hat, als basisches Salz ausscheidet ¹⁾. Ich habe hierüber einige Versuche angestellt, welche diese Ansicht bestätigen.

Neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd wurde mittelst kalten Wassers durch längere Einwirkung vollkommen zersetzt. Die vom Turpethum minerale abfiltrirte Flüssigkeit wurde bei sehr gelinder Hitze abgedampft. Es schied sich ein weißes krystallinisches Salz aus, das von der Mutterlauge nur durch fleißiges Pressen zwischen Löschpapier getrennt wurde.

0,492 Grm. des getrockneten Salzes bei 100° getrocknet, dann in Wasser aufgelöst, zu welchem Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden war, gaben mittelst Chlorbaryums 0,4015 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Diefs entspricht 28,04 Proc. Schwefelsäure im Salze.

Es ist diels ein wenig Schwefelsäure mehr als der Berechnung nach im neutralen Salze enthalten ist. Wenn man aber bedenkt, daß man es von der anhängenden Schwefelsäure nur durch Pressen zwischen Löschpapier reinigen konnte, so wird man diesen kleinen Ueberschuß erklärlich finden.

Eine zweite, weit größere Menge vom schwefelsauren Quecksilberoxyde wurde durch kochendes Wasser zersetzt. Das Salz wurde mit dem Wasser 24 Stunden hindurch bei erhöhter Temperatur in Berührung gelassen. Nach dem Filtriren und Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit setzte sich aus derselben, während sie noch

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 48, S. 463.

ziemlich heifs war, eine bedeutende Menge von einem schön gelben Turpeth ab, der in vielem heifsen Wasser auflöslich zu seyn scheint. Bei einer damit angestellten Untersuchung zeigte es ganz die Zusammensetzung des gewöhnlichen Turpeths, indem 1,3025 Grm. desselben nach der Auflösung in verdünnter Chlorwasserstoffsäure 0,436 Grm. schwefelsaurer Baryterde mittelst Chlorbaryum gaben, was 11,5 Proc. Schwefelsäure entspricht, welche Menge sehr nahe der kommt, welche der Berechnung nach im Turpeth enthalten ist.

Die vom Turpeth getrennte Flüssigkeit wurde weiter abgedampft, bis sich nach dem Erkalten eine bedeutende Menge des weifsen Salzes in glänzenden Schuppen ausgeschieden hatte, das von der Mutterlauge wiederum durch fleifsiges Pressen zwischen Löschpapier befreit wurde. 1,690 Grm. des getrockneten Salzes gaben, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, mittelst Chlorbaryums 1,368 Grm. schwefelsaurer Baryterde; die davon getrennte Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoffgas 1,2955 Grm. Schwefelquecksilber. Die Zusammensetzung des untersuchten Salzes ist hiernach im Hundert:

Schwefelsäure	27,82
Quecksilberoxyd	71,37
	<hr/> 99,19

welche Zusammensetzung sehr nahe der der berechneten des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds kommt.

Aus diesen Versuchen folgt unzweideutig, dafs bei der Zersetzung des schwefelsauren Quecksilberoxyds mittelst des Wassers nicht ein saures schwefelsaures Quecksilberoxyd entstehe, sondern durch Abdampfen der vom erhaltenen basischen Salze getrennten Flüssigkeit nur neutrales Salz und freie Schwefelsäure erhalten wird.

Eine andere Frage indessen ist die, ob bei der Zersetzung des neutralen Salzes mittelst des Wassers die ganze Menge vom ersteren in basisches Salz und in freie

Säure zersetzt werde, oder ob die Menge des neutralen Salzes, die durch Abdampfen erhalten wird, der Zersetzung durch Wasser entgangen ist. Da das basisch schwefelsaure Quecksilberoxyd in Wasser etwas auflöslich ist, so ist es wohl möglich, daß bei Gegenwart von einer großen Menge Wasser eine gänzliche Zersetzung des neutralen Salzes in ein basisches und in freie Säure stattfinde, und daß nur bei einer großen Concentration, und bei Mangel an Wasser neutrales Salz erzeugt werde. Wir wissen, daß andere, mittelst der Zersetzung durch Wasser aus neutralen Verbindungen entstandene basische Salze, wie z. B. das basisch salpetersaure Wismuthoxyd, leicht in vielem Wasser auflöslich sind.

Phosphorsaures Quecksilberoxydul-Oxyd.

Dieses Salz entsteht durch Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxydul-Oxyds mit einer concentrirten Lösung von phosphorsaurem Natron ($\text{Na}^2\text{P} + \text{H}$). Ersteres Salz muß im gepulverten Zustande mit der Auflösung von letzterem übergossen werden; es ändert dabei schon in der Kälte seine Farbe, und wird dunkler gelb. Man erhitzt es darauf schwach, aber nicht bis zum Kochen, und süßt es sehr lange mit kaltem Wasser aus. Es ist schwer zu sehen, wann die beiden Salze sich gegenseitig ganz zersetzt haben, weil das salpetersaure Salz und das entstandene phosphorsaure beide eine gelbe Farbe haben; nur ist letzteres dunkler als ersteres.

Das entstandene phosphorsaure Quecksilberoxydul-Oxyd wird auf der Oberfläche an der Luft schwärzlich, besonders im feuchten Zustande. Es enthält keine Salpetersäure, auch konnte bei der Untersuchung nicht Natron darin gefunden werden. Denn glüht man es stark, so bleibt nur Phosphorsäure zurück. Mengt man es mit kohlensaurer Baryterde, glüht das Gemenge und behandelt die geglühte Masse mit Wasser, so zieht Wasser aus der geglühten Masse nicht kohlensaures Natron aus.

Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wird das Salz weifs und verwandelt sich in Quecksilberchlorür; die davon filtrirte Flüssigkeit enthält Quecksilberoxyd und giebt mit Schwefelwasserstoffgas Schwefelquecksilber. Löst man das Salz in Salpetersäure auf, fällt aus der Auflösung alles Quecksilber mittelst Schwefelwasserstoffgas, und befreit man die abfiltrirte Flüssigkeit sorgfältig von jeder Spur von Schwefelwasserstoff, so erhält man in ihr nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Hinzufügung von salpetersaurer Silberoxydauflösung einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd.

Die Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxydul-Oxyds durch phosphorsaures Natron geschieht auf eine andere Weise als durch schwefelsaures Natron. Bei letzterer Zersetzung bleibt die ganze Menge des Oxyds und des Oxyduls ungelöst, und geht in die Zusammensetzung des entstandenen unlöslichen schwefelsauren Salzes; bei der Zersetzung des salpetersauren Salzes aber durch phosphorsaures Natron wird ein Theil Quecksilberoxyd ausgeschieden, und löst sich mit dem Ueberschufs des phosphorsauren und mit dem salpetersauren Natron auf.

Das Salz enthält Wasser, welches sich aus ihm nicht bei 100° verflüchtigen läfst, sondern erst bei einer Temperatur, bei welcher das Salz sich vollständig zersetzt.

Die Analysen des Salzes gaben mir leider nicht übereinstimmende Resultate, wenigstens nicht, wenn ein Salz von verschiedenen Bereitungen zur Untersuchung angewandt wurde.

Zur Untersuchung wurde das bei 100° getrocknete Salz zuerst mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, um das Oxydul als Chlorür abzusecheiden; in der getrennten Flüssigkeit wurde das aufgelöste Oxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber gefällt. — Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurde das Salz im feingeriebenen Zustande mit einer gewogenen

Menge von frisch geglühtem und feingepulvertem Bleioxyd gemengt, und damit geglüht. Der Gewichtsüberschuß, den das Bleioxyd erhielt, bestand in Phosphorsäure.

Die Resultate der Analyse des Salzes von einer Bereitung waren folgende:

	I.	II.	III.
Quecksilberoxydul	44,56	44,92	44,67
Quecksilberoxyd	45,15	44,65	44,73.

Die Mengen der erhaltenen Phosphorsäure in Procenten waren in vier Versuchen, als ein phosphorsaures Salz von derselben Bereitung angewandt wurde, folgende:

I.	II.	III.	IV.
4,56	4,72	4,27	4,67.

Das Mittel aus diesen Versuchen ist:

		Sauerstoff.
Quecksilberoxydul	44,72	1,70
Quecksilberoxyd	44,84	3 28
Phosphorsäure	4,55	2,55
Wasser (als Verlust)	5,89	5,23
	100,00.	

Obgleich diese Resultate sehr wohl übereinstimmen, so weichen sie, wenigstens hinsichtlich des Phosphorsäuregehaltes, sehr von denen ab, die ich bei der Analyse des Salzes, welches zu einer andern Zeit bereitet worden war, erhielt.

Ich erhielt, übereinstimmend mit den früheren Versuchen:

Quecksilberoxydul	44,25
Quecksilberoxyd	44,64;

hingegen Phosphorsäure in zwei Versuchen:
10,04 und 10,09 Procent.

Bei der Untersuchung des Salzes von einer dritten Bereitung erhielt ich an Phosphorsäure in Procenten:
9,48 und 9,61 Procent.

In dem Salze dieser beiden Bereitungen mußte der Wassergehalt im Salze ein sehr geringer gewesen seyn.

Die Menge des Quecksilberoxyds, welche aus dem salpetersauren Salze ausgeschieden wird, wenn es durch phosphorsaures Natron in phosphorsaures Salz verwandelt wird, kann nicht sehr bedeutend seyn, wie dieß aus den so eben angeführten Analysen hervorgeht. In dem salpetersauren und schwefelsauren Salze ist der Sauerstoffgehalt des Oxyduls gerade halb so groß wie der des Oxyds; in dem phosphorsauren Salze ist dieß nicht ganz der Fall; der Sauerstoff des Oxyduls verhält sich in demselben zu dem des Oxyds wie 1 : 1,9.

Ich habe indessen auch unmittelbar die Menge des Quecksilberoxyds zu bestimmen gesucht, die bei der Zersetzung des salpetersauren Salzes ausgeschieden wird. 13,281 Grm. des salpetersauren Salzes gaben bei der Zersetzung durch phosphorsaures Natron 12,9525 Grm. des phosphorsauren Salzes. Jene enthalten 6,006 Grm. Quecksilberoxyd, dieß, nach dem Mittel aus den drei Versuchen, die ich im Vorhergehenden angeführt habe, 5,208 Grm. Es waren also 0,198 Grm. Oxyd ausgeschieden worden. Unmittelbar indessen, als ich das ausgeschiedene Oxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber fällte, erhielt ich mehr, nämlich 0,283 Grm. Oxyd.

Da ich so verschiedene Mengen von Phosphorsäure erhielt, wenn das Salz von verschiedenen Bereitungen der Untersuchung unterworfen wurde, so wage ich nicht, eine Ansicht über die Zusammensetzung desselben und über die Art der Zersetzung, welche bei der Darstellung desselben stattfindet, aufzustellen. Ich wage dieß um so weniger, als ich gegenwärtig, aus Mangel an Zeit, nicht im Stande bin, die Versuche, auf verschiedene Weise abgeändert, wiederholen zu können.

Wird das salpetersaure Quecksilberoxydul - Oxyd durch eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron (Neutrales ^bphosphorsaures Natron nach Berzelius) behandelt, so wird es schnell in der Kälte zersetzt. Es entsteht ein Salz, das eine dunklere Farbe als die andern Doppelsalze hat. Die vom entstandenen Salze getrennte Flüssigkeit enthält viel Quecksilberoxydul, aber nur wenig Quecksilberoxyd.

Das erhaltene Salz wird sehr leicht, schon durch Auswaschen mit kochendem Wasser zersetzt. Es bildet sich dadurch metallisches Quecksilber.

Oxalsaures Quecksilberoxydul-Oxyd.

Das salpetersaure Salz wurde mit einer Auflösung von neutralem oxalsauren Kali behandelt. In der Kälte scheint keine Zersetzung zu erfolgen, aber sie tritt schon ein bei einer Temperatur zwischen 30° bis 50°. — Die vom entstandenen Salze getrennte Flüssigkeit enthält weder Quecksilberoxydul noch Quecksilberoxyd.

Das erhaltene Salz ist frei von Salpetersäure, hat eine braunrothe Farbe, wird aber sehr leicht, schon bei einer Temperatur, die weit unter der Kochhitze des Wassers ist, zerlegt, und in eine graubraune Masse verwandelt, die viel metallisches Quecksilber enthält. Das Doppelsalz erleidet diese Zersetzung viel früher sowohl als das oxalsaure Quecksilberoxydul, als auch das oxalsaure Quecksilberoxyd.

V. *Beiträge zur Kenntniss der Lithionsalze;*
von C. Rammelsberg.

(Der K. Academie der Wissenschaften vorgelegt.)

Für die analytische Bestimmung von Lithion und Natron, wenn beide, wie es gewöhnlich der Fall ist, zusammen vorkommen, giebt es bekanntlich kein anderes Mittel als die Ausfällung des ersten in der Form von phosphorsaurem Natron-Lithion, oder die von Richter zuerst in der Chemie angewandte arithmetische Methode der indirecten Analyse. Beide Verfahrensarten sind ohne Zweifel unvollkommen, die erste insbesondere, wie aus den weiterhin zu erwähnenden Versuchen sich er giebt, und auch die Methode der Rechnung setzt, bei dem nicht sehr grossen Unterschiede in den Atomgewichten beider Körper, eine Genauigkeit in den analytischen Operationen voraus, wie sie bei Mineraluntersuchungen, wobei jene Alkalien erst ganz zuletzt zur Bestimmung kommen, oft nicht zu erreichen ist.

Die nachfolgenden Versuche wurden in der Absicht unternommen, eine directe Scheidungsmethode beider Basen aus einigen ihrer Salze aufzusuchen. Diefs ist nun bis zu einem gewissen Grade gelungen, und halte ich die gemachten Beobachtungen, da sie ausserdem mehrere bisher noch unbekannte Lithionsalze betreffen, der Aufmerksamkeit nicht ganz unwerth.

Oxalsaures Lithion.

Von diesem Salze weifs man aus den früheren Untersuchungen nur, dafs es eine undeutlich krystallisirte Salzmasse bildet, leicht in Wasser löslich ist, und dafs ein saures schwerlösliches, in kleinen durchsichtigen Krystallen anschiefsendes Salz existirt.

a) *Neutrales oxalsaures Lithion* wurde durch Auflösen von kohlensaurem Lithion in Oxalsäure bis zur Neutralisation erhalten. Beim Abdampfen setzt es sich in Form einer körnig krystallinischen Salzkruste ab. 1 Th. dieses Salzes löst sich in 13 Th. Wasser von 10°; es ist folglich nicht gerade leichtlöslich zu nennen. Es ist luftbeständig, erleidet auch über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust, verliert aber bis 200° etwa die Hälfte seines Wassergehalts (in einem Versuche 4,36 Proc.). In stärkerer Hitze zersetzt es sich, schmilzt, und liefert ein Gemenge von kohlensaurem Lithion und etwas Kohle.

1,17 Grm. gaben beim Glühen 0,785 kohlensaures Lithion = 0,31086 Lithion = 26,57 Proc. Danach ist das Salz $2\text{Li}\ddot{\text{C}} + \text{H}$, und muß enthalten:

Lithion	26,27
Oxalsäure	65,54
Wasser	8,19

100.

b) *Zweifach oxalsaures Lithion* wurde dargestellt, indem die Auflösung des neutralen Salzes mit einer gleichen Menge Oxalsäure vermischt wurde. Beim Abdampfen erhielt man das Salz in ziemlich großen, durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen, welche allem Anschein nach zum 2- und 1gliedrigen System gehören, aber eine sehr ungleiche und unsymmetrische Flächenbildung besitzen. Sie sind luftbeständig und lösen sich in 14,8 Th. Wasser von 10° auf. Bis 200° verlieren sie ihren Wassergehalt (24,4 Proc. in einem Versuch, 24,12 Proc. in einem anderen), und verhalten sich dann wie das neutrale Salz.

I. 1,5 Grm. hinterließen nach dem Glühen 0,478 kohlensaures Lithion = 0,189288 Lithion.

II. 2,172 Grm., nach dem Erhitzen bis 200° mit Schwefelsäure abgedampft, gaben 1,117 schwefelsaures Lithion = 0,2955 Lithion.

III.

III. 0,889 Grm., mit Ammoniak und Chlorcalcium gefällt, lieferten 0,792 kohlensauen Kalk, entsprechend 0,56849 Oxalsäure.

Diefs giebt für 100 Theile:

	I.	II.	III.
Lithion	12,62	13,61	
Oxalsäure			63,95

Danach ist das Salz $\text{Li C}^2 + 3\text{H}$, und muß enthalten:

Lithion	12,72
Oxalsäure	63,48
Wasser	23,80
	<hr/> 100.

In dem bis 200° erhitzten Salze, welches 24,12 Proc. verloren hatte, fand ich nur 56,34 Proc. Oxalsäure, so dafs also bei jener Temperatur ein Theil der Säure sich verflüchtigt, dagegen ein Theil Wasser zurückgehalten wird.

Das Verhalten der oxalsauen Salze von Lithion und Natron zu Wasser und Alkohol ist so analog, dafs sie zur Trennung beider Basen nicht anwendbar sind.

Kohlensaures Lithion.

Bekanntlich löst sich dies Salz in kohlensaurem Wasser leichter auf als in reinem. Ich habe mich überzeugt, dafs das Salz, welches aus einer solchen Auflösung bei freiwilligem Verdunsten sich absetzt, neutrales ist, welches etwas Wasser mechanisch einschließt, nicht aber chemisch gebunden enthält.

Unterschwefelsaures Lithion.

Es wurde durch wechselseitige Zerlegung von schwefelsaurem Lithion und unterschwefelsaurem Baryt dargestellt. Unter dem Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet, gab die Lösung zuletzt ein undeutlich krystallisir-

tes Salz, welches sich in Wasser leicht auflöst, und bei längerem Aufbewahren an der Luft feucht wird. Es ist gleich dem Natronsalze in Alkohol nicht unauflöslich. Schon im Wasserbade verliert es einen großen Theil seines Krystallwassers.

0,972 Grm. gaben beim Glühen schweflige Säure und 0,525 schwefelsaures Lithion = 0,1389 Lithion = 14,29 Proc., wonach das Salz 2 At. Wasser enthält, da $\text{LiS} + 2\text{H}$ erfordert:

Lithion	13,79
Unterschwefelsäure	69,01
Wasser	17,20
	<hr/>
	100.

Da die gepulverte Probe vor der Analyse über Schwefelsäure kurze Zeit getrocknet war, so hatte sie ohne Zweifel dabei etwas Wasser verloren.

Essigsaures Lithion.

Durch Auflösen von kohlsaurem Lithion in Essigsäure und Abdampfen zur Trockne im Wasserbade dargestellt.

Da die sonstigen Eigenschaften dieses Salzes bekannt sind, so führe ich bloß das Resultat einer Analyse an.

1,047 Grm. wurden geglüht, die kohlige Masse mit Wasser ausgekocht, und nach dem Abdampfen 0,435 kohlsaures Lithion = 0,181738 Lithion = 17,36 Proc. erhalten. Diefs beweist, daß das Salz $\text{LiA} + 2\text{H}$ ist und enthalten muß:

Lithion	17,30
Essigsäure	61,13
Wasser	21,57
	<hr/>
	100.

Ameisensaures Lithion.

Durch Zersetzung von schwefelsaurem Lithion und ameisensaurem Baryt erhalten. Es bildet kleine nadel-förmige Krystalle, welche an der Luft feucht werden, und gleich dem Natronsalze in Wasser leicht, in Alko-hol etwas auflöslich sind. Ueber Schwefelsäure verän- dern sie sich nicht, bei $150-170^{\circ}$ aber verlieren sie ihren ganzen Wassergehalt und werden undurchsichtig.

1,36 Grm. verloren bis 170° 0,353. Der Rest wurde geglüht, mit Wasser ausgelaugt, und gab 0,702 kohlen-saures Lithion = 0,27715 Lithion. In 100 Th. also:

		Li F + 2H.
Lithion	20,38	20,78
Ameisensäure		53,29
Wasser	25,95	25,93
		<hr/> 100.

Jodsaures Lithion.

Ich habe dieses Salz schon früher dargestellt und einige seiner Eigenschaften beschrieben ¹⁾. Aus der Auflösung von kohlensaurem Lithion in Jodsäure setzt es sich beim Verdunsten in Gestalt einer Krystallkruste ab; es löst sich in 2 Th. Wasser auf, nicht aber in Alkohol, worin es dem Natronsalze gleicht. Beim Erhitzen schmilzt es, giebt Sauerstoffgas und Jod, und hinterläßt ein Gemenge von Lithion und Jodlithium. Es ist wasserfrei, und ent-hält 7,98 Lithion gegen 92,02 Jodsäure.

Ueberjodsaures Lithion.

Löst man kohlensaures Lithion bis zur Sättigung in Ueberjodsäure auf, so erhält man beim Verdunsten kleine undeutliche Krystalle der Verbindung. Dieselben sind in Wasser ziemlich leicht auflöslich. Mit starkem Alko-hol übergossen, erleiden sie eine Zersetzung, denn nach

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 44, S. 555.

mehreren Tagen ist die über dem Salze stehende Flüssigkeit gelb gefärbt, und hat einen ätherartigen Geruch angenommen (ähnlich verhält sich neutrales überjodsaures Natron), aber selbst beim Erhitzen löst sich der Rest im Alkohol nicht auf. Mit Schwefelsäure erhitzt, zersetzt es sich erst beim Kochpunkt der Säure unter Jodentwicklung. Beim Glühen entweichen Jod und Sauerstoffgas, und es bleibt, wenn dieß einige Zeit gedauert hat, ein Rückstand, welcher jodsaures Lithion und Jodlithium enthält.

Jodlithium.

Nur durch längeres Stehen über Schwefelsäure erhält man nadelförmige Krystalle, welche von freiem Jod theilweise gelb gefärbt sind, und an der Luft äußerst schnell zerfließen.

3,102 Grm. derselben lieferten 0,897 schwefelsaures Lithion = 0,2373 Lithion = 7,64 Proc., welche 70,32 Proc. Jodlithium bilden. Hieraus folgt, daß das krystallisirte Salz $\text{LiJ} + 6\text{H}$ ist, und enthalten muß:

Jodlithium	71,10
Wasser	28,90
	<hr/>
	100.

Bromsaures Lithion.

Auch dieses Salz habe ich früher schon beschrieben ¹⁾. Es ist zerfließlich, nadelförmig krystallisirend, und verwittert bei längerem Aufbewahren über Schwefelsäure.

Salpetersaures Lithion.

Verdampft man die Auflösung im Wasserbade, so erhält man es als ein krystallinisches Pulver. Es ist sehr zerfließlich, und löst sich in Alkohol sehr leicht auf (viel leichter als das Natronsalz).

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 55, S. 63.

1,338 Grm., mit Schwefelsäure abgedampft, gaben 1,063 schwefelsaures Lithion = 0,281269 Lithion = 21,02 Proc. Es ist demnach wasserfreies $\text{Li}^{\ddot{\text{N}}}$, welches enthalten muß:

Lithion	21,03
Salpetersäure	78,97
	<hr/> 100.

Chlorlithium.

Löst man Chlorlithium in starkem Alkohol auf, und läßt das Ganze unter dem Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so bilden sich undeutliche, leicht zerfließliche Krystalle, welche kein Alkoholat, sondern ein Hydrat mit dem halben Wassergehalt des schon bekannten sind.

I. 2,34 hinterließen beim starken Erhitzen 1,628 Chlorlithium.

II. 1,332 gaben 0,935 desselben.

In 100 Th. mithin:

	I.	II.	$\text{Li Cl} + 2\text{H.}$
Chlorlithium	69,57	70,19	69,92
Wasser			<hr/> 30,08
			100.

Um zu sehen, ob sich Chlornatrium und Chlorlithium nicht durch fast absoluten Alkohol trennen lassen, wurden 0,474 geschmolzenes Chlorlithium und 0,707 geschmolzenes und dann gepulvertes reines Chlornatrium mit Alkohol von 98 Proc. mehrere Tage in einem verschlossenen Gefäße hingestellt, und oft umgeschüttelt. Der mit Alkohol etwas ausgewaschene Rückstand betrug 0,658, und bestand aus Chlornatrium. Es hatten sich folglich 0,049 Chlornatrium aufgelöst, so daß eine scharfe Trennung auf diese Weise nicht ausführbar war.

Trennung von Lithion und Natron.

Später habe ich *ein Gemenge von Alkohol und Aether* zur Trennung von Chlornatrium und Chlorlithium ange-

wandt, und dabei Resultate erhalten, mit denen man wohl zufrieden seyn kann.

Behandelt man wasserfreies Chlorkalium mit gewöhnlichem Aether, so erhält man zwei Flüssigkeitsschichten, welche sich nicht vermischen; eine obere leichtere, Aether, der nur eine sehr geringe Menge Kaliumsalz enthält, und eine schwerere, welche eine concentrirte Auflösung von Chlorkalium in Wasser ist, welches der Aether enthielt. Der größte Theil des Kaliumsalzes bleibt aber natürlich ungelöst.

Dagegen wird Chlorkalium, selbst wenn es zuvor geschmolzen war, von einem Gemenge von gleichen Theilen wasserfreiem Alkohol und Aether vollständig aufgelöst, während nur eine Spur Chlornatrium dem Kaliumsalze folgt.

0,977 Grm. reines, stark erhitztes Chlornatrium und eine unbestimmte Menge Chlorkalium wurden mit jenem Gemenge übergossen, und einige Tage unter öfterem Umschütteln hingestellt. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit Aetheralkohol blieben 0,964 Chlornatrium zurück. Von 100 Th. dieses Salzes waren also 98,67 Th. wieder erhalten.

Diese Methode habe ich nun bei den später zu erwähnenden Analysen des phosphorsauren Natronkalium oft angewandt, und das Chlornatrium immer frei von Kalium erhalten. In Mineralien, wo die Menge beider Alkalien gewöhnlich nicht sehr bedeutend ist, wird der Fehler so klein, daß er auf das Resultat gewiß ohne Einfluß ist.

Phosphorsaures Natronkalium.

Unstreitig ist von allen Kaliumsalzen dies eins der interessantesten, weil es durch seine Schwerlöslichkeit ein Mittel zur Entdeckung des Kaliums ist, wo andere nicht mehr ausreichen. Berzelius hat zuerst diese Verbindung beschrieben, und die Art und Weise, sie aus kalium-

haltigen Flüssigkeiten niederzuschlagen, angegeben ¹⁾. Er analysirte sie durch Glühen mit kohlensaurem Kalk, und erhielt von 100 Th. 77,333 kohlensaures Alkali, welches etwa 90 Th. Chlormetall lieferte, woraus wasserfreier Alkohol das Chlorlithium auszog und 44,45 Chlornatrium zurückliefs. Hieraus schlofs er, das Salz bestehe aus gleichen Atomen neutralem phosphorsauren Natron und neutralem phosphorsauren Lithion $\text{Na}^2\ddot{\text{P}} + \text{Li}^2\ddot{\text{P}}$, dessen Zusammensetzung seyn würde:

Phosphorsäure	60,97
Natron	26,71
Lithion	12,32
	<hr/> 100.

Ich habe durch ziemlich zahlreiche Versuche auszumitteln gesucht, in wie weit dieses Doppelsalz eigentlich zur quantitativen Bestimmung des Lithions tauglich, und ob seine Zusammensetzung unter allen Umständen die von Berzelius angegebene sey.

Zu dem ersten Zweck wurden genau gewogene Mengen Lithionsalz unter den nöthigen Vorsichtsmafsregeln in das Doppelsalz verwandelt und dessen Menge bestimmt. Theils wurde Chlorlithium, aus kohlensaurem Lithion dargestellt, theils schwefelsaures Lithion, beide im geglühten Zustande, angewandt. Da das Chlorlithium so leicht Feuchtigkeit anzieht, was beim Wägen hinderlich ist, so habe ich später geradezu kohlensaures Lithion genommen, und diels erst in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

Zur Umwandlung in das Doppelsalz diente entweder ein Gemenge von kohlensaurem und gewöhnlichem, aber ganz reinem, phosphorsaurem Natron, oder statt des letzteren, glasige Phosphorsäure ²⁾. Das Abdampfen

1) Untersuchung des Wassers von Karlsbad etc.; in Poggendorff's Annalen, Bd. 4 S. 245.

2) Leider ist dieselbe fast immer kalkhaltig, ein Umstand, auf den

der alkalischen Flüssigkeit geschah in einer Platinschale, und wurde bis zur vollkommenen Trockne fortgesetzt, worauf die Masse mit kaltem Wasser aufgeweicht und das Doppelsalz auf dem Filtrum mit eben solchem ausgewaschen wurde. Das Filtrat wurde von Neuem abgedampft, und gab dann stets noch eine mehr oder minder große Menge des Salzes bei nachherigem Behandeln der Masse mit Wasser. Gewöhnlich wurde dies noch ein oder zwei Mal wiederholt, und da in allen Fällen immer noch etwas Doppelsalz erhalten wurde, so liefs sich hieraus schon schliessen, dafs diese Bestimmungs- methode des Lithions für quantitative Zwecke nicht anwend- bar seyn könne.

Wenn die Verbindung $= \text{Na}^2 \ddot{\text{P}} + \text{Li}^2 \ddot{\text{P}}$ ist, so müs- sen 100 Chlorlithium 280 Th. derselben liefern.

Im Nachstehenden sind die wirklich erhaltenen Men- gen angegeben.

a) Mit phosphorsaurem und kohlensaurem Natron.

I.	124,3	(1,446 LiCl	=1,798)
II.	95,4	(2,563 -	=2,446)
III.	122,2	(3,589 -	=4,387)
IV.	143,6	(2,604 - ¹⁾	=3,739)
V.	89,0	(2,073 - ²⁾	=1,845).

b) Mit Phosphorsäure und kohlensaurem Natron.

VI.	97,1	(4,249 LiCl	=4,127)
VII.	92,8	(3,84 - ³⁾	=3,563).

Hieraus ergibt sich nun zunächst, dafs die Menge des phosphorsauren Natronlithions, welche man aus ei-

nich Hr. Prof. Otto in Braunschweig aufmerksam machte, und den ich vollkommen bestätigt fand.

Als Aeq. des angewandten 2,267 LiC.

2) Aeq. des angewandten 2,702 LiS.

3) Aeq. des angewandten 3,344 LiC.

nem Lithionsalze erhält, in jedem Versuche eine andere ist, und ferner, daß sie außerordentlich weit von derjenigen Menge entfernt bleibt, welche erhalten werden muß, wenn das Salz $= \text{Na}^2 \ddot{\text{P}} + \text{Li}^2 \ddot{\text{P}}$ ist.

Um diesen letzten Punkt festzustellen, überhaupt um zu ermitteln, ob das phosphorsaure Natronlithion unter allen Umständen dieselbe Zusammensetzung habe, wurden die bei den erwähnten Versuchen erhaltenen Proben analysirt, was folgendermaßen geschah.

Das Salz wurde geglüht, wobei es nur unbedeutend, oft fast gar nichts an Gewicht verliert, also wasserfrei ist. Alsdann löste man es in Chlorwasserstoffsäure auf, und schlug durch ein Gemisch aus Chlorcalcium und Ammoniak die Phosphorsäure nieder. Der Niederschlag war stets $\text{Ca}^3 \ddot{\text{P}}$, wie die Zerlegung durch Schwefelsäure zeigte. Die mittelst Oxalsäure vom Kalk befreite Flüssigkeit wurde abgedampft, die nach dem Verflüchtigen des Salmiaks bleibenden Chloride wurden gewogen, mit einer Mischung aus Alkohol und Aether übergossen, und in einem luftdicht verschlossenen Gefäße einige Tage hingestellt. Das rückständige Chlornatrium wurde alsdann auf ein gewogenes Filtrum gebracht und sein Gewicht nach scharfem Trocknen bestimmt, wodurch sich die Menge des Chlorkaliums ergab.

Folgendes sind die Resultate von sechs Analysen dieser Art:

			(VII.)	(II.)	(III.)	(IV.)
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Phosphorsäure	58,666	60,47	57,82	59,81	54,60	52,58
Natron	7,845	7,87	13,06	15,27	26,78	28,38
Lithion	32,155	34,36	29,12	27,08	23,16	21,89
	98,666	102,70	100	102,16	104,54	102,85.

Der Ueberschuß rührt davon her, daß dem phosphorsauren Kalk gewöhnlich etwas kohlensaurer Kalk beigemischt war, der nicht besonders in Abzug gebracht wurde, besonders aber davon, daß die Phosphorsäure,

wie oben bemerkt, etwas phosphorsauren Kalk enthält. Eine Correction habe ich absichtlich nicht angebracht.

Das Resultat ist nun, dafs das phosphorsaure Natronlithion ein Salz von ganz variabler Mischung ist, woraus sich die ungleichen Mengen zum Theil erklären, die man bei seiner Darstellung erhält. Zur analytischen Bestimmung des Lithions ist es ganz unbrauchbar.

Merkwürdigerweise weichen aber alle Analysen außerordentlich von der von Berzelius für das Salz gefundenen ab, so dafs man annehmen mufs, seine Zusammensetzung könne unter sonst äußerlich gleichen Bedingungen, was seine Bildung und Abscheidung betrifft, doch eine ganz verschiedene seyn.

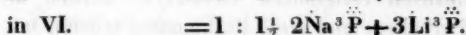
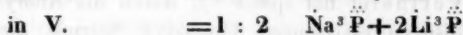
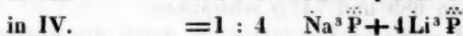
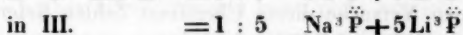
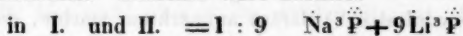
Sehen wir nun, in wiefern die Analysen den bestimmten chemischen Proportionen entsprechen, so sind die Sauerstoffmengen folgende:

	1.	2.	3.
Phosphorsäure	32,87	33,88	32,40
Natron	2,00 } 19,82	2,01 } 20,96	3,34 } 19,48
Lithion	17,82 }	18,95 }	16,14 }
	4.	5.	6.
Phosphorsäure	33,51	30,59	29,46
Natron	3,90 } 18,91	6,85 } 19,69	7,26 } 19,40
Lithion	15,01 }	12,84 }	12,14 }

Der Sauerstoff der Basen verhält sich mithin zu dem der Phosphorsäure = 3 : 5. Das Salz ist folglich ein ganz anderes, als man bisher geglaubt hat. Und in der That, das stark geglühte phosphorsaure Natronlithion, in schwacher Salpetersäure aufgelöst, *fällt die Silbersalze rein gelb*; es läßt sich nicht in Pyrophosphat verwandeln, eine Probe, die ich oftmals angestellt habe.

Das Salz ist also R^3P , und Natron und Lithion sind darin ohne Zweifel isomorph, wie sie es auch in allen Fällen sind, wo sie in der Natur zusammen vorkommen, wie meine Versuche über den Amblygonit noch kürzlich

bewiesen haben. Nichts destoweniger scheint zwischen ihnen ein einfaches Verhältniß stattzufinden, wie die Analysen andeuten. Dasselbe wäre nämlich:



Ich lege indessen auf dieses Verhältniß keinen großen Werth, da es ohne Zweifel ein ganz zufälliges ist, von Bedingungen abhängig, die sich schwerlich möchten feststellen lassen. Nur so viel ist sicher, daß das phosphorsaure Natronlithion, wie es bei meinen Versuchen sich gebildet hat, unter allen Umständen



war.

Es würde ziemlich zwecklos seyn, nach den angegebenen Resultaten zu berechnen, wie viel von dem Salze in den früher erwähnten Versuchen aus gewogenen Mengen Lithionsalz hätte erhalten werden müssen, da doch ein erneuertes Abdampfen stets die Bildung einer neuen Quantität zur Folge hatte.

VI. *Versuche, das Atomgewicht des Urans zu bestimmen; von Carl Rammelsberg.*

Mehrere Chemiker haben sich bemüht das Atomgewicht des Urans zu bestimmen, seit Pélégot entdeckt hatte, daß das grüne Uranoxydul durch Wasserstoffgas zu Oxydul reducirt wird, und diesem Oxydul ein krystallisirtes Chlorür von interessanten Eigenschaften entspricht.

Péligot selbst hat die Zahl 750 als aus seinen Versuchen hervorgehend für das Atom des Urans angenommen, wiewohl ich bei Gelegenheit einer Arbeit über die Uranoxydulsalze ¹⁾ darauf aufmerksam machte, daß die einzelnen Versuche dieses Chemikers Zahlen liefern, die zwischen 689 und 747,5 schwanken.

Wertheim hat später ²⁾, durch die Analyse des krystallisirten essigsauren Uranoxyd-Natrons die Zahl 746,36 erhalten, und diese Bestimmung scheint, mit Rücksicht auf die passende Beschaffenheit des Salzes und die Einfachheit der Methode, großes Vertrauen zu verdienen.

Ebelmen erhielt aus dem oxalsauren Uranoxyd 742,875 als Atomgewicht des Urans, was dem von Wertheim gefundenen sehr nahe kommt.

Ich selbst habe mich mit diesem Gegenstande früher schon beschäftigt, und insbesondere die Reduction des Uranoxydoxyduls in Wasserstoffgas zur Bestimmung des Atomgewichts zu benutzen gesucht ³⁾. Mehrere Umstände waren jedoch bei dieser so einfachen Methode die Ursache, daß ich in elf Versuchen Zahlen erhielt, die zwischen 580 und 736 lagen, so daß ich es aufgeben mußte, auf diesem Wege ein genaues Resultat zu erlangen.

Von Hrn. von Berzelius aufgefordert, habe ich später die Versuche in einer anderen Art fortgesetzt, deren Ergebniss in vorliegender Notiz mitgetheilt werden soll.

v. Berzelius schlug mir zwei Methoden zur Prüfung vor, nämlich 1) eine gewogene Menge Uranoxydul mit Salpetersäure und Schwefelsäure zu behandeln, und das Gewicht des schwefelsauren Uranoxyds zu bestimmen; und 2) dieselbe mit einer gleichfalls gewoge-

1) Poggen dorff's Annalen, Bd. 59, S. 1.

2) Journ. für pract. Chemie, Bd. 29, S. 209.

3) A. a. O., S. 4.

nen Menge Talkerde in Salpetersäure aufzulösen, und durch Glühen in Uranoxyd-Talkerde zu verwandeln.

Die erste Methode führt einige Schwierigkeiten mit sich, die hier nicht übergangen werden dürfen. Es ist, wie ich früher schon bemerkt habe, nicht möglich, Uranoxydul, so wie es durch Reduction des Oxydoxyduls in Wasserstoffgas erhalten wird, genau zu wägen, da sich sein Gewicht fortwährend um mehrere Milligrammen vermehrt. Ferner ist die Oxydation durch Salpetersäure, welche, so wie die weitere Behandlung in einem geräumigen Platintiegel geschieht, immer von einer so lebhaften Reaction begleitet, daß ein kleiner Verlust sehr leicht erfolgt; das Abdampfen mit Schwefelsäure wird dadurch etwas beschwerlich, daß das schwefelsaure Uranoxyd, welches in der sauren Flüssigkeit unauflöslich ist, sich zu Boden setzt und leicht ein Aufstossen der Masse bewirkt, dem man nur bei großer Aufmerksamkeit entgeht.

In sechs Versuchen, bei denen kein sichtlicher Verlust stattgefunden hatte, lieferten 100 Th. Uranoxydul die nachstehenden Mengen schwefelsauren Uranoxyds (im schwach geglühten Zustande, wobei sein Gewicht ziemlich constant bleibt), woraus sich für das Uran das beigefügte Atomgewicht ergeben würde:

I.	135,76 = 740,545
II.	136,094 = 732,77
III.	139,45 = 661,92
IV.	135,23 = 729,644
V.	136,304 = 727,95
VI.	136,39 = 725,95

Später habe ich auch einige Versuche mit dem Oxydoxydul in der nämlichen Art angestellt. Dasselbe war theils durch Glühen des aus Uranchlorür durch Ammoniak erhaltenen Oxydulhydrats an der Luft (VII), theils aus salpetersaurem Uranoxyd durch Erhitzen, Auswaschen mit neutraler Chlorwasserstoffsäure etc. (VIII) be-

reitet. Beide wurden in trockenem Sauerstoffgase erhitzt, änderten jedoch dadurch ihr Gewicht nicht merklich:

VII. 131,79 = 707,33

VIII. 130,174 = 752,35.

Dabei ist vorausgesetzt, dafs das Oxydoxydul = $\ddot{U}\ddot{U}$ sey.

Die Anwendung der Talkerde scheint mir deshalb weniger geeignet, weil die Uranoxyd-Talkerde beim Glühen, selbst wenn sie überschüssige Talkerde enthält, ihr Gewicht immer um etwas vermindert, was von einer anfangenden Reduction des Oxydoxyduls herrühren mufs. Bei den nachstehenden zwei Versuchen ist das auf einer Lampe mit doppeltem Luftzuge durch lebhaftes Glühen des Tiegels erhaltene Gewicht angenommen worden.

VII. 4,713 \ddot{U} und 0,75 Mg gab. 5,739 U = 753,757

VIII. 3,143 \ddot{U} und 1,192 Mg gab. 4,541 U = 662,9.

Aufserdem habe ich Wertheim's Versuche an den essigsauren Doppelsalzen von Natron und Baryt wiederholt. Ich fand hierbei, dafs beim Erhitzen stets Spuren des Salzes als feiner Staub entweichen, wenn die Gasentwicklung in der Masse beginnt, und dafs man selbst bei Anwendung von zwei in einander gestellten Tiegeln diesem Verlust nicht ganz begegnet.

IX. 3,78 essigsaures Uranoxyd-Natron, bei 220° getrocknet, gaben 2,55 Glührückstand, d. h. 100 Th. = 32,5397. Daraus folgt U = 743,509, d. h. um 2,85 von Wertheim's, und nur um 0,634 von Ebelmen's Zahl differirend.

Krystallisirter essigsaurer Uranoxyd-Baryt. Nach Wertheim enthält dieß Salz im krystallisirten Zustande 6 At. Wasser = 9,46 Proc., welche es bei 275° vollständig verliert. Bei meinen Versuchen gab es, über Schwefelsäure getrocknet, bis 200° 1,98 Proc., und in zwei anderen Proben zwischen 150° und 200° 0,48 und 0,62 Proc. Wasser. Das Salz war in diesem Zustande wasserfrei und lieferte bei einer Analyse 14,78 Proc. Baryt, enthält also 1 At. Ba gegen 2 \ddot{U} .

100 Th. dieses Doppelsalzes hinterliessen nun beim Glühen folgende Mengen $Ba\ddot{U}^2$, woraus das beigesetzte Atomgewicht für U folgen würde:

X. 68,38 $U=644,75$

XI. 68,757 $=662,997$

XII. 68,136 $=633,17.$

Das Resultat dieser Versuche ist allerdings nicht sehr befriedigend, und ich bin weit entfernt zu glauben, dadurch das Atomgewicht des Urans möglichst genau ermittelt zu haben. Unter den verschiedenen Methoden sind die mittelst des essigsauren Natron-Doppelsalzes und die mittelst \ddot{U} oder $\ddot{U}\ddot{U}$, Salpetersäure und Schwefelsäure, jedenfalls die besten, obgleich die letztere noch dadurch etwas ungenau wird, dafs das schwefelsaure Uranoxyd bei wiederholtem Erhitzen (höchstens bis zum kaum sichtbaren Glühen des Tiegels), niemals *absolut* dasselbe Gewicht giebt, und leicht ein wenig Schwefelsäure verliert, so dafs es dann nicht mehr vollkommen auflöslich ist.

Eine ganze Reihe der gelungensten Versuche liefert Zahlen, welche zwischen 725 und 750 liegen, so dafs wohl die von Wertheim und Ebelmen gegebenen Bestimmungen, denen sich I und IX ausserordentlich nähern, als die zuverlässigsten angesehen werden können.

VII. Ueber das Cyaneisenkalium; von F. F. Runge.

Da fertiges Cyaneisenkalium, mit etwa ein Drittel Potasche gemengt, in einen rothglühenden Tiegel eingetragen, unter Abscheidung des Eisens in eisenfreies Cyankalium verwandelt wird, so hat der Hr. Prof. Liebig den schein-

bar richtigen Schluss gemacht: es bilde sich beim Glühen von Stickstoffkoble, Potasche und Eisen blofs Cyankalium, und Cyaneisenkalium entstehe erst beim Auflösen der Schmelzung in Wasser, indem nun erst eine Einwirkung auf das Eisen und seine Auflösung erfolge.

Im Kleinen mag diefs der Fall seyn; im Grofsen ist es nicht so. Das Pulver einer regelrecht, in Eisen gemachten Schmelze von

400 Pfund Potasche,
400 Pfund Hornkoble und
10 Pfund Eisen

ist *nicht*, wie es Liebig angiebt, durch Auswaschen mit Brantwein in zwei Theile zu theilen, wovon der eine flüssige das Cyankalium in Auflösung enthalten soll und der unauflösliche Rückstand das Eisen, so dafs man erst durch Vermischen und Erhitzen beider Cyaneisenkalium bekommt. Es findet vielmehr das Gegentheil statt.

Bringt man nämlich die gepulverte Schmelze in einen Trichter und gießt so lange Brantwein (oder gleiche Theile starken Brennschpiritus und Wasser) auf, bis dieser nichts mehr auflöst, so hat man zwei Flüssigkeiten, eine schwere und eine leichte. Die schwere Flüssigkeit ist Potaschenauflösung; die leichte enthält nur etwas Cyankalium. Dagegen giebt der ausgewaschene schwarze Rückstand beim Auslaugen mit heifsem Wasser *Cyaneisenkalium*, und zwar in derselben Menge, wie man es aus der Schmelze auf gewöhnlichem Wege auch erhält.

Es folgt hieraus, dafs das Cyaneisenkalium (welches im Brantwein unauflöslich ist) schon fertig gebildet in der Schmelze enthalten seyn mufs, und nicht erst dadurch entsteht, dafs das Cyankalium beim Auflösen in Wasser Eisen auflöst. Wäre diesem so, so müßten die Auslaugepfannen, welche von Eisenblech sind, sehr angegriffen werden, was nicht geschieht, da sie zehn und mehr Jahre halten, und nur durch Verbrennen unbrauchbar werden.

VIII. Ueber die Verminderung des specifischen Gewichts, welche die Porcellanmasse beim Brennen ungeachtet des Schwindens erleidet; von G. Rose.

Al. Brongniart macht uns in seinem wichtigen Werke über Thonwaarenfabrication ¹⁾ mit der Thatsache bekannt, daß die Porcellanmasse im schwach gebrannten ungaaren Zustande ein höheres specifisches Gewicht habe, als im stark gebrannten gaaren Zustande; eine Thatsache, die, ehe man weiter darüber nachdenkt, auffallen kann, da die Porcellanmasse bekanntlich beim Brennen im Gutofen schwindet, d. h. einen kleineren Raum einnimmt, und also nach dem Brennen ein höheres specifisches Gewicht haben sollte, als vorher. Ich lasse, ehe ich meine Bemerkungen darüber mittheile, die betreffende Stelle in einer wörtlichen Uebersetzung folgen, sie steht Theil I, Seite 282.

Nachdem der Verfasser gezeigt hat, daß wir noch keine genügenden Bestimmungen über das specifische Gewicht der verschiedenen Arten von Thonwaaren besitzen, fährt er fort:

„Ich glaubte also diese Lücke ausfüllen und durch die vollkommensten und genauesten Methoden die specifischen Gewichte einer großen Menge von Thonwaarenmassen in den verschiedenen Graden des Brennens bestimmen zu müssen. Dazu war eine lange Reihe von Versuchen nöthig, und ich bat daher Hrn. A. Laurent, meinen Gehülfen für physikalische und chemische Untersuchungen im Laboratorium der Porcellanfabrik zu Sèvres, das specifische Gewicht von verschiedenen Arten

1) *Traité des arts céramiques ou des poteries.* Paris 1844.

Thonwaaren in den verschiedenen Zuständen der Gaare zu nehmen ¹⁾).

»Wir gelangten zu Resultaten, die ganz unerwartet, und den Vorstellungen, welche man gewöhnlich von den Verschiedenheiten des specifischen Gewichts der verschiedenen Arten von Thonwaaren hat, völlig entgegengesetzt waren, Vorstellungen, welche ich für so begründet hielt, daß ich daraus mit dem größten Theil der Physiker, wenn nicht mit allen, Folgerungen zog, die durch die Erfahrung gänzlich widerlegt wurden.«

»In der That sieht man, bei dem Ueberblick der Tafel No. VIII, zuerst, welcher bedeutende Unterschied in dem specifischen Gewicht einer und derselben Thonmasse stattfindet, wenn man dasselbe an Stücken, oder an dem Pulver der Thonmasse untersucht, dann aber, und dies ist die merkwürdigste Thatsache, daß das specifische Gewicht, anstatt von der weichsten, wenig gebrannten, Thonmasse zu der stark und hart gebrannten zuzunehmen, vielmehr abnimmt, so daß die weichen Ziegelsteine von Sarcelles bei Paris, die Steingutmasse und das grobe Töpfergut der Vorstadt St. Antoine bei Paris eine viel beträchtlichere Dichtigkeit haben, als die so harte, dichte (*serrée*) und so stark gebrannte Masse der Feldspath-Porcellane (*porcelaines dures*).«

Diese Thatsache schien mir so paradox, daß ungeachtet des Zutrauens, welches ich in die so genaue und geschickte Art zu operiren des Hrn. Laurent und in Versuche setzen mußte, die in meinem Laboratorium in Sèvres, und größtentheils unter meinen Augen angestellt waren, ich sie doch nach einem Zwischenraum von mehreren Jahren durch den geschickten Hrn. Malaguti und endlich auch ganz neuerlich durch Hrn. Salrétat wiederholen liefs. Aus diesen Versuchen, die unter ganz besonders günstigen und vielleicht einzigen Umständen

1) Die Resultate dieser Untersuchungen sind von Hrn. Brongniart in einer besonderen Tabelle (No. VIII) zusammengestellt.

ausgeführt waren, ergiebt sich, daß das Feldspath-Porcellan, je mehr es gebrannt wird, sich zusammenzieht, und an Volumen um wenigstens ein Zehnthel abnimmt, auch in seinem specifischen Gewichte in einem höchst auffallenden Maafse abnimmt. Man sieht, daß dies in dem Verhältnisse von 2,619 zu 2,242 geschieht, indem es halbgebrannt durch ein Gewicht von 2,440 hindurchgeht. Also wenn die Masse nur verglüht ist, d. h. wenn sie 10 Stunden lang einer Hitze, höher als die Hitze des schmelzenden Silbers, ausgesetzt gewesen, wenn sie noch porös ist, und an der Zunge hängt, hat sie, pulverisirt, ein specifisches Gewicht von 2,619; wenn sie im Guf-ofen halbgaaß gebrannt wird, so daß die Glasur zwar zusammensintert, aber nur erst anklebend ist, wird ihr specifisches Gewicht auf 2,440 reducirt, und wenn sie endlich vollkommen gebrannt ist, ist dies Gewicht auf 2,242 herabgesunken, und dennoch hat sich die Masse in linearer Ausdehnung um 10 Proc. zusammengezogen.

»Ich will nicht versuchen diese Thatsache zu erklären, dazu ist hier nicht der Ort. Ich begnüge mich hier zu sagen, daß man sie als gewiß annehmen kann, einmal weil die Versuche mit aller möglichen Sorgfalt und Genauigkeit angestellt sind, und dann weil sie sich dem Gesetze der Veränderung des specifischen Gewichts in den Thonmassen anschließt, nach welchem das specifische Gewicht dieser Massen im umgekehrten Verhältnisse zu dem Grade des Brennens steht, oder was dasselbe sagen will, daß die Dichtigkeit des Pulvers dieser Massen um so geringer ist, je mehr die Masse gebrannt ist.»

Hr. Brongniart bemerkt noch in einer Note, daß man die Aenderung im specifischen Gewichte nicht einer etwanigen Entweichung von Wasser oder von einem andern Körper zuzuschreiben habe, da sehr genaue Versuche ihn überzeugt hatten, daß verglühtes Porcellan beim Brennen im Guf-ofen nichts von seinem Gewichte verliere.

Ungeachtet die angegebenen Thatsachen als hinrei-

chend bestätigt angenommen werden konnten, so wollte ich mich doch, ehe ich weitere Schlüsse darauf baute, gern selbst von der Richtigkeit derselben überzeugen, was mir um so leichter wurde, als ich durch die Güte des Directors der hiesigen Königl. Porcellanfabrik, Hrn. Geh. Oberbergrath Frick, der sich selbst für diese Versuche sehr interessirte, nicht allein mit dem dazu nöthigen Material versehen wurde, sondern auch die Gelegenheit erhielt, in einem der Gutöfen der Porcellanfabrik die nöthigen Schmelzungen und Glühungen vorzunehmen. Ich erhielt so von Hrn. Frick 9 verschiedene Proben Porcellan, von denen die Probe No. 1 nur verglüht, No. 9 bis zum Erkalten im Gutofen gelassen, die übrigen aber nur resp. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 Stunden im Gutfeuer geblieben waren.

Die Proben No. 1 bis 4 waren weich, leicht zerbrechbar und an der Zunge hängend, die ersteren von ihnen im größeren, die letzteren im geringeren Grade; die Probe No. 5 haftete nicht mehr an der Zunge, und hatte schon ziemlich dieselbe Härte wie alle folgenden, sie war aber im Bruche noch matt; eben so verhielt sich auch No. 6; dagegen 7 und 8 schon in allen Eigenschaften mit No. 9 übereinkamen. Bei allen diesen Proben waren aber im Bruche mit bloßen Augen mehr oder weniger häufige Poren wahrzunehmen, so dafs es nöthig war, um für die Bestimmung des specifischen Gewichts ein constantes Resultat zu erhalten, die Proben vorher zu pulvern.

Ich fand auf diese Weise das specifische Gewicht der verglühten Porcellanmasse = 2,613

von No. 3 = 2,589

 - No. 4 = 2,566

 - No. 9 = 2,452.

Die Proben No. 5 bis 9, die nicht mehr an der Zunge hafteten, wurden auch in Stücken gewogen, und auf diese Weise das specifische Gewicht gefunden:

von No. 5	=2,310
- No. 6	=2,374
- No. 7	=2,347
- No. 8	=2,334
- No. 9	=2,345 ¹).

Hieraus ersieht man, daß die verglühte Berliner Porcellanmasse dasselbe specifische Gewicht hat, als die von Sèvres, denn die Zahlen 2,613 und 2,619 sind so wenig verschieden, daß man den Unterschied wohl unberücksichtigt lassen kann; daß aber das gaar gebrannte Berliner Porcellan noch schwerer ist, als das von Sèvres, und zwar in dem Verhältniß von 2,452 : 2,242. Es ist aber vielleicht dieser Unterschied weniger auffallend als die obige Uebereinstimmung, da die Berliner und Sèvres-Porcellanmassen nicht allein in ihrer Zusammensetzung sehr verschieden sind, sondern auch die Temperatur in dem Gutofen der Berliner Porcellanfabrik in dem Maafse höher ist, als in dem der Sèvres-Porcellanfabrik, daß das Sèvres-Porcellan in dem Berliner Gutofen zusammensinkt. Indessen kann die Ursache des hohen specifischen Gewichtes des Berliner Porcellans in Vergleich mit dem des Sèvres-Porcellans nicht auf einem Irrthume beruhen, da, obgleich ich den Versuch nicht wiederholt habe, der Versuch mit dem ganzen Stücke ein specifisches Gewicht

1) Die Methode, deren ich mich hierbei bediente, war dieselbe, welche ich bei der Untersuchung des specifischen Gewichts des pulverförmigen Kalkpaths und Aragonits (Poggendorff's Annal. Bd. 42, S. 355) angewandt habe, indem ich das fein zerriebene und mit Wasser gekochte Porcellan zuerst unter Wasser wog und dann abdampfte, und nun erst das absolute Gewicht bestimmte. Ich habe hier nur die Aenderung gemacht, daß ich die Wägung nicht in einem Glaskölbchen, sondern in einem Platingefäße vornahm, wie sich dessen schon Heinrich Rose bei seinen Wägungen bedient hatte, was den Vorzug gewährt, daß das Platin beim Abdampfen nicht angegriffen wird, während dieß bei einem Glasgefäße stets der Fall ist. Das Zerkleinern des hart gebrannten Porcellans vor dem Zerreiben im Achtmörser geschah in einem Stahlmörser.

von 2,345 geliefert hat, das zwar wegen der eingeschlossenen Poren des Stücks geringer als das des Pulvers, aber immer noch viel höher ist, als das des Sèvres-Porcellans ¹⁾).

Wenn aber auch die Versuche mit dem Berliner Porcellan nicht ganz gleiche Resultate gegeben haben, als mit dem Sèvres-Porcellan, so haben sie doch das Resultat vollkommen bestätigt, daß das gaar gebrannte Porcellan ein geringeres specifisches Gewicht hat, als das ungebrannte.

Um nun über die Ursache dieser Erscheinung Aufschluß zu erhalten, war es nöthig mit Bestimmtheit zu wissen, ob während des Brennens keine Aenderung in der chemischen Zusammensetzung des Porcellans vor sich ginge. Brongniart läugnet dies zwar bestimmt, allein ich glaubte die Sache doch noch einmal untersuchen zu müssen, da Abich öfter von einer möglichen Verflüchtigung von Alkali spricht, die stattfindet, wenn man alkalihaltige Silicate mit kohlensaurem Baryt im Sefström'schen Ofen einige Zeit im Flufs erhält, oder wenn sich Obsidian durch Umschmelzung in Binsstein umändere ²⁾. Ich stellte deshalb zuerst einen Versuch mit dem einen Gemengtheil des Porcellans, dem Feldspath, an, da dessen Zusammensetzung genau gekannt ist. 17,0045 Grm. Adular vom St. Gotthardt wurden in einem Platintiegel in dem Gutofen der Königl. Porcellanfabrik geschmolzen. Der Adular war hierdurch in ein weißes Glas umgeändert, das, wie dies bei allen Varietäten des Feldspaths der Fall ist, voller kleiner Blasen war. Sein Ge-

1) Der Unterschied in dem specifischen Gewichte der übrigen Proben, die in Stücken gewogen sind, rührt offenbar auch von diesen Poren her, die in den verschiedenen Stücken leicht in verschiedener Menge sich finden können, und würde gewiß, wenn die Proben in Pulverform gewogen wären, fortgefallen seyn.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. L, S. 130. Ueber die Bildung und den Zusammenhang der vulkanischen Bildungen, S. 69.

wicht betrug nun 16,9950 Grm.; es hatte also verloren 0,0095 Grm. oder 0,056 Proc., ein Verlust, der so unbedeutend ist, daß er wohl übersehen werden kann.

Einen andern Versuch mit dem Porcellan selbst stellte zu gleicher Zeit Hr. Frick an. Eine kleine Platte von verglühter Porcellanmasse wurde im Gufoten gebrannt. Sie wog vor dem Brennen 240 Gran, und hatte nach dem Brennen nur den unbedeutenden Verlust von $\frac{1}{16}$ Gran erlitten.

Es war also auch durch diese Versuche dargethan, daß die Aenderung des specifischen Gewichts, die das Porcellan durch das Brennen erleidet, von einer Aenderung in der chemischen Zusammensetzung nicht herühren könne, und es lag nun nahe, sie ganz oder zum Theil in der Aenderung des Aggregatzustandes zu suchen, indem die Porcellanmasse beim Brennen in den glasigen Zustand übergeht, und es bekannt ist, daß viele krystallisirte Körper, wenn sie geschmolzen werden und beim Erkalten ein Glas bilden, ein geringeres specifisches Gewicht erhalten, wenn sich auch sonst ihre chemische Zusammensetzung ganz gleich bleibt ¹⁾. Um zu untersuchen, ob jene Aenderung überhaupt oder nur allein diesem Umstande zuzuschreiben sey, mußte zuerst das specifische Gewicht der Gemengtheile der Porcellanmasse vor und nach dem Schmelzen untersucht werden.

Die Masse des Berliner Porcellans besteht nur aus einem Gemenge von Porcellanerde und Feldspath, die beide vorher für sich allein geschlämmt werden. Nach den Mittheilungen von Hrn. Frick werden hierbei auf 198 Pfund Porcellanerde, welche 7,2 Proc. Wasser enthält, 58 Pfund Feldspath, d. h. auf 76,01 Proc. wasserfreier Porcellanerde 23,99 Proc. Feldspath genommen.

1) Diese Thatsache ist zuerst von Magnus bei der Untersuchung des specifischen Gewichts des Granat- und Vesuvianglases aufgefunden (Poggendorff's Annalen, Bd. 22, S. 389); sie ist nachher auch noch von G. Bischoff bei andern Körpern bestätigt worden.

Quarz und andere Zusätze finden nicht statt, da die Porcellanerde aus den Gruben von Morl bei Halle bezogen wird, also aus zersetztem Porphyr besteht, und deshalb auch im geschlammten Zustande viel mehr eingemengten Quarz enthält, als die Porcellanerde, die sich aus verwittertem Granite bildet, wie z. B. die von Aue bei Schneeberg in Sachsen ¹⁾. Der Feldspath ist sogenannter gemeiner Feldspath aus dem Granite der Gegend von Hirschberg in Schlesien.

Ich untersuchte zuerst das specifische Gewicht des Glases, in welches der oben erwähnte Adular vom Gotthardt beim Schmelzen im Gutofen übergegangen war. Da es ganz mit Blasen erfüllt war, so mußte es zu diesem Versuche auch gepulvert werden; sein specifisches Gewicht betrug aber in diesem Zustande 2,387; im krystallisirten Zustande beträgt es dagegen, nach Abich, 2,5756 ²⁾.

Ein ähnliches Resultat gab auch der geschlammte Feldspath, wie er auf der hiesigen Fabrik benutzt wird, so wie auch, nach Abich's Versuchen, der glasige Feldspath.

Das specifische Gewicht des ersteren fand ich 2,592, und nachdem er in dem Gutofen zu Glas geschmolzen war, 2,384.

Das specifische Gewicht des krystallisirten glasigen Feldspaths von Ischia beträgt, nach Abich, 2,5972, zu Glas geschmolzen 2,4008 ³⁾.

1) Vergl. hierüber Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie, 2. Aufl. Th. 2, S. 215, und den Anhang zu Ende der Abhandlung.

2) Vergl. a. a. O. die Tabelle zu S. 7.

3) Vor Kurzem hat auch noch Deville Versuche über das specifische Gewicht der zu Glas geschmolzenen Körper angestellt (in dem 19. Stück der *Comptes rendus* der Pariser Academie, S. 1453), die mir indessen erst bekannt geworden sind, nachdem dieser Aufsatz schon geschrieben war. Er untersuchte auch das specifische Gewicht des krystallisirten und zu Glas geschmolzenen Adulars vom St. Gotthardt, und fand ersteres 2,5610, letzteres 2,3512.

Bei allen diesen Abänderungen des Feldspath's findet also durch die Schmelzung eine Verminderung im specifischen Gewichte von ungefähr $\frac{1}{3}$ statt.

Mit der Porcellanerde, dem andern Gemengtheil, geht, wenigstens in der Hitze, die der Gutofen der Porcellanfabrik darbietet, keine solche Veränderung wie mit dem Feldspath vor; die Porcellanerde ist in diesem Hitzegrad unschmelzbar, sie backt darin wohl etwas zusammen, läßt sich aber auch nach dem Brennen mit Leichtigkeit zerdrücken und zerreiben. Ihr specifisches Gewicht fand ich indessen nun ebenfalls etwas geringer, als wenn sie nur kurze Zeit über der Spirituslampe geglüht war. Die auf der hiesigen Fabrik geschlämmte und nachher getrocknete Porcellanerde verlor, im Wasserbade getrocknet, 0,85 Proc., und als sie darauf zwei Mal zehn Minuten lang über der Spirituslampe mit doppeitem Luftzuge stark erhitzt wurde, 8,55 Proc. Das specifische Gewicht dieser nur so weit erhitzten Porcellanerde betrug aber 2,633, das Gewicht der in dem Gutofen geglühten Porcellanerde dagegen nur 2,562, und als der Versuch mit derselben Menge noch einmal wiederholt wurde, 2,564.

Ich muß es dahin gestellt seyn lassen, was der Grund dieses Verhaltens der Porcellanerde sey, ob er wirklich in einer allotropischen oder chemischen Veränderung besteht, die in der Masse beim Brennen vorgeht ¹⁾, oder ob er vielleicht darin liegt, daß die schwach gebrannte Porcellanerde, wie der schwach gebrannte Gyps beim Wiegen im Wasser, Wasser bindet, oder, wie die pulverförmige Kohle Gasarten, Wasser verdichtet, und dadurch das Resultat der Wägung unrichtig macht; so viel ergibt sich, daß wenigstens ein Gemengtheil des Porcellans nach dem Schmelzen ein geringeres specifisches Gewicht erhält.

1) Die Plasticität verliert die Porcellanerde schon beim Glühen über der Spirituslampe.

Man kann nun zwei Ansichten aufstellen, wie man sich das Porcellan zu denken habe. Dasselbe ist entweder auch im gebrannten Zustande ein Gemenge, also ein Feldspathglas, worin die Porcellanerde als solche enthalten ist, oder die beiden Gemengtheile sind ganz oder zum Theil chemisch mit einander verbunden. Für die erstere Ansicht spricht gewissermaßen die geringe Durchsichtigkeit des Porcellans, so wie auch sein Ansehen unter dem Mikroskop nach den Zeichnungen, die Ehrenberg davon geliefert hat ¹). In diesem Fall müßte aber das specifische Gewicht des Porcellans, wenn man es aus den specifischen Gewichten der Gemengtheile (Feldspath = 2,384, Porcellanerde = 2,563) und der bekannten Zusammensetzung berechnet, mit dem gefundenen specifischen Gewichte übereinkommen, was aber nicht der Fall ist, denn man erhält auf diese Weise die Zahl 2,518 statt 2,452 ²), also eine größere Zahl als der Versuch ergeben hat.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 39, S. 106.

2) Bezeichnet man mit s , s' , s'' das specifische Gewicht, und mit x , x' , x'' das absolute Gewicht der Gemengtheile und der Verbindung, so ist:

$$\frac{x''}{s''} = \frac{x}{s} + \frac{x'}{s'}, \text{ also } s'' = \frac{x'' \cdot s \cdot s'}{xs' + x's'}$$

wonach die obige Zahl berechnet ist. Berechnet man das specifische Gewicht der schwach geglühten Porcellanerde nach dem specifischen Gewichte des Feldspaths (2,592) und des nur verglühten Porcellans (2,613), so erhält man, nicht sehr verschieden von dem Versuch, 2,620 statt 2,633; berechnet man indessen die Zusammensetzung der Porcellanmasse nach dem specifischen Gewicht derselben und nach dem der Gemengtheile, so erhält man etwas über 48 Proc. Feldspath statt 24, daher die Bestimmung des spec. Gewichts der schwach geglühten Porcellanerde doch nicht richtig zu seyn scheint. Man sieht aber zugleich, wie klein die Abweichungen im specifischen Gewichte zu seyn brauchen, um schon eine große Aenderung in der chemischen Zusammensetzung zu verursachen, und wie mißlich es ist, dergleichen Schlüsse zu machen, zumal hier, wo man es mit Materialien zu thun hat, die im Großen gereinigt und gemengt werden. Dennoch ist aber bei dem gaar gebrannten Porcellan der Unterschied

Wahrscheinlich wirken also doch bei dem Brennen der Porcellanmasse die beiden Gemengtheile ganz oder zum Theil (denn die Porcellanerde von Morl ist ja selbst noch ein Gemenge) chemisch auf einander, und dehnen sich dabei aus, da ja öfter die chemische Verbindung ein geringeres specifisches Gewicht hat, als sich aus den Bestandtheilen folgern läßt. Diese Ausdehnung, wenn sie in der That stattfindet, kommt noch zu der hinzu, die der glasartige Zustand für sich allein hervorbringt, und beide bewirken dann zusammen die Ausdehnung, die die Porcellanmasse beim Brennen erleidet.

Eine solche Ausdehnung findet also immer statt, und das Schwinden der Porcellanmasse beim Brennen im Gut-Ofen ist demnach nur scheinbar, und wird nur durch das Wegfallen der leeren Räume in dem Thone, die theils durch die lockere Zusammenhäufung, theils durch das Entweichen des Wassers beim Brennen im Verglühofen entstehen, hervorgebracht.

A n h a n g.

Nach den Analysen von Forchhammer ¹⁾ besteht die geschlämmte Porcellanerde von Aue bei Schneeberg (a) und von Morl bei Halle (b) aus:

	(a)	(b)
Thonerde	37,57	22,00
Eisenoxyd, Manganoxyd u. Magnesia	Spur	1,87
Kieselsäure	44,30	27,96
Wasser	13,02	7,43
Kali	—	0,17
Kohlensaure Kalkerde	0,31	0,33
Quarz	5,12	39,19
	<u>100,32</u>	<u>98,95.</u>

in dem berechneten und gefundenen specifischen Gewichte zu groß, um ihn bloß aus Fehlern in den der Rechnung zu Grunde liegenden Zahlen erklären zu können.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 35, S. 336. Die Bestandtheile der

Die Porcellanerde wurde bei diesen Analysen mit Schwefelsäure zersetzt, und der eingemengte Quarz von der abgeschiedenen Kieselsäure durch kohlensaures Natron geschieden.

Der grössere Gehalt an Kieselsäure in der durch Zersetzung des Porphyrs entstandenen Porcellanerde, in Vergleich mit der aus dem Granit entstandenen, ist wohl erklärlich. Nach meinen Untersuchungen bestehen der gewöhnliche Granit und der rothe Porphyr aus denselben Gemengtheilen, nämlich aus Feldspath, Oligoklas, Quarz und Magnesiaglimmer, und beide Gebirgsarten unterscheiden sich nur dadurch von einander, daß im Granit die Gemengtheile im körnigen Gefüge, in dem Porphyr aber in einer Grundmasse enthalten sind, die, wenn gleich in der Regel scheinbar gleichartig, doch nur als ein inniges Gemenge derselben Gemengtheile, die auch im deutlich krystallisirten Zustande in ihr enthalten sind, angenommen werden kann. Verwittert der Porphyr, so kann der in der Grundmasse enthaltene, mit bloßen Augen nicht sichtbare Quarz bei seiner großen Feinheit durch Schlämmen von dem zersetzten Feldspath und Oligoklas nicht getrennt werden, sondern nur der gröbere deutlich krystallisirte; aus dem Granit dagegen, wo alle Gemengtheile sich vollkommener abgesondert haben, wird demnach auch, wenn er verwittert, der Quarz von den verwitterten Gemengtheilen viel vollkommener zu trennen seyn.

Wir haben vor Kurzen mehrere Analysen der rothen Porphyre aus der Gegend von Halle durch Wolff erhalten ¹⁾, die um so schätzbarer sind, je seltener die Chemiker Analysen von Gebirgsarten unternehmen. Hr. Wolff äußert dabei aber eine theoretische Ansicht über die Zusammensetzung der Porphyre, der ich nicht bei-

hier mitgetheilten Analysen sind in Procenten berechnet, was in der Abhandlung nicht der Fall ist.

1) Journal für practische Chemie; von Erdmann und Marchand, Bd. 34, S. 199.

stimmen kann, da sie durch die Thatfachen nicht gerechtfertigt wird. Wolff berechnet nämlich nach dem in den Porphyren gefundenen Kali- und Natrongehalt die Menge des Feldspaths und Albits, die in den Porphyren, seiner Meinung nach, enthalten sind, und zeigt nun, daß man auf diese Weise stets einen Ueberschufs an Kieselsäure, so wie auch von kleinen Mengen von Thonerde, Eisenoxyd und Kalkerde erhalte. Aus den vier angestellten Analysen ergibt sich nämlich auf diese Weise ein Gehalt von

Feldspath von	15 — 25 Proc.
Albit	33 — 46
Kieselsäure	30 — 40
Thonerde, Eisenoxyd und Kalkerde	4 — 7

Dieses veranlaßt ihn nun anzunehmen, daß diese überschüssige Kieselsäure, verunreinigt und gefärbt durch die andern überschüssigen Substanzen, die Grundmasse sey, worin der Feldspath, Albit und die andern seltneren Gemengtheile sich ausgeschieden hätten und krystallisirt wären.

Der rothe Porphyre enthält aber gar keinen Albit, sondern neben dem Feldspath nur Oligoklas. Ich habe dieses zwar bei den Halleschen Porphyren noch nicht speciell untersucht, aber ich habe mich davon bei den rothen Porphyren des Riesengebirges überzeugt, und es ist nicht wahrscheinlich, daß die rothen Porphyre von Halle sich darin anders verhalten werden. Ja es wird mir sogar bei fortgesetzter Untersuchung der Gebirgsarten sehr wahrscheinlich, daß der Albit nie einen Gemengtheil der Gebirgsarten bildet, sondern sich immer nur in Gängen oder Drusenräumen finde. — Außerdem könnte auch, wenn die Wolff'sche Ansicht von dem Porphyre die richtige wäre, die Grundmasse nicht schmelzbar seyn, was sie doch stets mehr oder weniger ist. Es scheint mir daher, daß die Ansicht, die ich eben von dem Porphyre aufgestellt habe, den Vorzug verdiene.

IX. *Ueber Säure im Bernstein und über zähflüssigen Bernstein; von E. F. Glocker.*

Luftblasen, welche sich in einer tropfbaren Flüssigkeit bewegen, hat man bekanntlich schon oft im Bernstein eingeschlossen gefunden. Die sie umgebende Flüssigkeit selbst hielt man bisher ohne nähere Untersuchung für Wasser. (Fr. S. Bock, Versuch einer kurzen Naturgeschichte des preuss. Bernsteins etc. Königsberg 1767. S. 64. — Ayke, Fragmente zur Naturgesch. des Bernsteins. Danzig 1835. S. 60.)

Unter den mir zu Gesicht gekommenen Bernsteinstücken mit Luftblasen wurde einmal eins, in welchem die Luftblase ganz nahe unter der Oberfläche war, an der Stelle über der Blase mit einem Messer eingedrückt. Die Messerspitze, welche in die sehr kleine Oeffnung eindrang, wurde feucht und etwas rostig, woraus sich auf die Anwesenheit einer *Säure* schliessen liess. Die Menge der Feuchtigkeit war aber so gering, und sie verdunstete so schnell, dafs sich keine weiteren Versuche damit anstellen liessen.

Am 19. März 1836 kaufte ich von dem Bernsteinfabrikanten Hrn. Winterfeld aus Danzig ein kleines Stück eines vollkommen durchsichtigen hellgelben Bernsteins mit zwei Luftblasen, welche sich, wie gewöhnlich, in einer Flüssigkeit bewegten. Nach der an dem zuvor erwähnten Stücke gemachten Erfahrung vermuthete ich, dafs diese Flüssigkeit auch in dem neuen Stücke eine Säure sey. Es wurde indessen unversehrt in die Mineraliensammlung der hiesigen Universität gelegt. Ich sah von Zeit zu Zeit nach demselben, weil ich fast fürchtete, es möchte, da das Stückchen dünn ist, damit ergehen,

wie es mir schon zwei Mal mit Viceuntinischen Chalcedonkugeln, welche Luftblasen enthielten, ergangen war, daß die Feuchtigkeit verdunstet und dann die beweglichen Luftblasen verschwinden möchten. Ich fand jedoch die Blasen durch das ganze Jahr hindurch fortwährend eben so deutlich und beweglich wie am Anfang, und fürchtete nun weiter nichts, zumal da mir Hr. Winterfeld die Versicherung gegeben hatte, daß bei den von ihm verarbeiteten Bernsteinen, welche dergleichen bewegliche Luftblasen enthielten, nie ein Austrocknen stattgefunden habe. Im folgenden Jahre (1837) sah ich das betreffende Exemplar nicht eher wieder als am 26. Junius. Ich drehte es hin und her, hielt es bald in dieser, bald in jener Richtung gegen das Licht, — es war aber nichts mehr von Luftblasen zu bemerken. Diese hatten sich also, von der Zeit des Ankaufs an, nur ein Jahr und etwas über drei Monate erhalten. Dagegen zeigte das Stück nun zwei kleine Vertiefungen, welche früher nicht daran befindlich gewesen waren. Beide, besonders aber die eine, waren im Grunde und an ihren Seiten feucht. Ich zog aus der letzteren mit einer reinen Federkielspitze eine kleine Quantität einer *klebrigen Feuchtigkeit* hervor. Auf ihrem Grunde war diese Höhlung nicht concav, sondern es ragte in ihrer Mitte eine Convexität, ein großes Segment einer kleinen Kugel von ganz befeuchteter Bernsteinmasse hervor. Es war keinem Zweifel unterworfen, daß diese kleinen Löcher die Stellen waren, wo die Luftblasen in der eingeschlossenen Feuchtigkeit sich bewegt hatten; ich konnte mich ihrer Lage nahe unter der Oberfläche und ihrer Entfernung von einander sehr gut erinnern. Wie sind nun diese Löcher entstanden? Eingeschlossenes Wasser hätte unmöglich diesen Erfolg hervorbringen können. War das Eingeschlossene wieder eine Säure, vielleicht freie Bernsteinsäure? Oder war es ein ätherisches Oel, welches auf den Bernstein allmählig auflösend gewirkt und die dünne

Bernsteinhülle nach aufsen aufgezehrt hat, wodurch dann die beiden Höhlungen, worin die beiden Luftblasen eingeschlossen gewesen waren, nach aufsen zu sich öffneten? — In dem Zustande, in welchem ich das Bernsteinstück nach dem Verschwinden der Luftblasen antraf, war es nicht mehr möglich, die Natur der tropfbaren Flüssigkeit, worin sich die Luftblasen bewegt hatten, zu bestimmen; denn es war von dieser nichts mehr vorhanden, sondern statt derselben nur der schwache klebrige Ueberzug auf den inneren Wänden der Höhlungen, welcher in kurzer Zeit vertrocknete.

Ich habe mit der Bekanntmachung dieser noch zu isolirt dastehenden und unbefriedigenden Beobachtungen absichtlich bis jetzt gezögert, weil ich hoffte, in der Zwischenzeit entweder durch weitere eigene oder durch fremde Untersuchungen näheren Aufschluß über die Erscheinung zu erhalten. Da dieses aber nicht geschehen ist, so glaube ich, daß jetzt die obige Mittheilung wenigstens nicht für übereilt gehalten werden wird, und möglicherweise den Nutzen haben kann, diejenigen Forscher, welche viele Erfahrungen über den Bernstein gesammelt haben, zu veranlassen, ihre Ansicht über die in Rede stehende Erscheinung zu äußern.

Was die klebrige Feuchtigkeit in den Höhlungen des zuletzt erwähnten Bernsteinstücks betrifft, so wird man dieselbe wohl kaum für etwas Anderes als für *Bernstein selbst in halbflüssigem oder zähflüssigem Zustande* halten können, vielleicht durch ein ätherisches Oel aufgelöst. Daß es zähflüssigen Bernstein gebe, war schon eine alte Meinung. Beispiele von solchem führen Göbel (*de succino*, L. II, p. 26); Wigand (*vera historia de succino bor.* Jen. 1590. p. 19); Fr. v. Beroldingen (Beobachtungen, Zweifel und Fragen, die Min. etc. betr., I, 1792. S. 370) und Andere an. Indessen hat schon Hartmann (*succincta succini pr. historia*, Ed. 2, p. 17) Zweifel dagegen geäußert. Fr. S. Bock

(Vers.

(Versuch einer Naturgesch. d. B., S. 63) nennt die Angaben von zähflüssigem Bernstein ungewiss, ohne jedoch ihre Richtigkeit zu läugnen, setzt vielmehr aus seiner eigenen Erfahrung hinzu, daß es weicheren und härteren Bernstein gebe, daß mancher sich nicht so gut wie der andere verarbeiten lasse, und daß einmal ein Bernsteindrechsler eine Quantität Bernstein verarbeitet habe, der seine Politur in der Wärme verlor und beim Bohren an dem Eisen wie Gummi klebte. Unter den neueren Schriftstellern läugnet A y k e (Fragmente etc., S. 40) das Vorkommen von zähflüssigem Bernstein geradezu, weil ihm selbst in einer Reihe von 14 Jahren niemals ein solcher in die Hände gekommen sey, was doch, wie man sogleich sieht, kein Grund ist. Wenn auch manchmal Verwechslungen vorgekommen seyn mögen, so berechtigt dieses noch nicht zu der Folgerung, daß unter den angeblich zähflüssigen Bernsteinstücken, dergleichen auch von Leuten gefunden worden sind, die, weil sie sich viel mit dem Bernstein beschäftigten, diesen recht gut kannten, sich nicht auch wahrer Bernstein befunden haben könne.

Daß der Cohäsionszustand des Bernsteins und im Zusammenhange damit der Grad seiner Schmelzbarkeit etwas variabel ist, davon habe ich mich durch wiederholte Versuche mit ausgezeichneten Bernsteinstücken von der preussischen Küste überzeugt, wovon ich die Resultate später mittheilen werde. Möglicherweise kann nun auch der Grad der Weichheit bis zu dem Zustande zunehmen, in welchem der Bernstein, wenigstens theilweise, und namentlich im Innern, noch zähflüssig und klebrig erscheint, da ja ohnedieß der feste Bernstein aus diesem Zustande hervorgegangen ist, wie das Erdpech aus dem Bergtheer.

X. Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffs, des Kalis und Ammoniaks im Harn, und über die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs; von W. Heintz.

Die Methoden der quantitativen Abscheidung des Harnstoffs aus dem Harn, welche man bisher angewendet hat, sind, wie schon eine oberflächliche Betrachtung derselben vermuthen läßt, nichts weniger als genau. Der Wunsch, auch in die Analyse thierischer Flüssigkeiten eben so scharfe quantitative Bestimmungsmethoden der näheren Bestandtheile derselben einzuführen, wie wir sie in der unorganischen Chemie besitzen, veranlaßte mich, zuerst den in physiologischer und pathologischer Hinsicht wichtigsten Stoff im Harn, den Harnstoff, nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Zuerst scheint es mir nöthig, die Gründe anzuführen, wodurch ich den früher angewendeten oder vorgeschlagenen Methoden die erforderliche Genauigkeit abzuspochen berechtigt bin.

Berzelius ¹⁾ Methode der quantitativen Bestimmung des Harnstoffs besteht darin, daß nach Abscheidung der in käufllichem, so wie in absolutem Alkohol unlöslichen und der in Aether löslichen Stoffe aus dem Rückstande mit Oxalsäure der Harnstoff gefällt, das oxalsaure Salz abgeprefst und nun mit kohlensaurem Kalk zersetzt wird. Die Auflösung des Harnstoffs wird eingedampft und gewogen. Diese Methode ist schon ihrer Umständlichkeit wegen für die meisten Fälle unbrauchbar. Berzelius stellt ja auch selbst seinen Gang der Analyse des Harns mehr als eine Idee, denn als eine unverbesserliche Methode hin. Auf der anderen Seite ist es aber nicht zu läugnen, daß sie auch hinsichtlich

1) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 3. Auflage, Bd. 9, S. 511.

ihrer Genauigkeit manche Mängel hat. Erstens ist es die bekannte Zersetzbarkeit geringer Mengen Harnstoffs beim Abdampfen verdünnter wässriger Lösungen, dann aber die nicht vollständige Unlöslichkeit des oxalsauren Harnstoffs im Wasser, ein Umstand, der es unmöglich macht, einerseits die ganze Quantität des Harnstoffs niederzuschlagen, andererseits aber die durch Alkohol und Aether nicht abscheidbaren Extractivstoffe durch Auswaschen vollständig zu entfernen, endlich die nicht vollständige Unlöslichkeit des Harnstoffs in Aether, was dazu beitragen möchte, diese Methode ungenau zu machen.

Schon seit sehr langer Zeit wurde die Fällbarkeit des Harnstoffs durch Salpetersäure zur Bestimmung der Menge des im Harn enthaltenen Harnstoffs angewendet, ohne daß die Genauigkeit dieser Methode erwiesen worden wäre. Doch schied man anfangs den Harnstoff aus dieser Verbindung rein ab, und wog ihn als solchen.

Lecanu ¹⁾ hat zuerst die unmittelbare Wägung des salpetersauren Harnstoffs dazu angewendet, und hat einige Versuche gemacht, welche die hinreichende Genauigkeit seiner Methode darthun sollten. Es würde eine unnütze Arbeit seyn, wollte ich seine Versuche einzeln prüfen, da es mir auf eine andere Weise gelungen ist, die Ungenauigkeit seiner Methode darzuthun. Sie war kurz folgende: Der Harn wurde abgedampft, mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung wieder eingedampft, und der Rückstand mit einem gleichen Volumen Salpetersäure versetzt. Der so erhaltene salpetersaure Harnstoff wurde abgeprefst, getrocknet, gewogen, und aus seinem Gewicht das des darin enthaltenen Harnstoffs berechnet.

Später haben Simon ²⁾ und Lehmann ³⁾ ihre

1) *Journal de Pharmacie*, T. XXV, p. 686.

2) *Physiologische und pathologische Chemie*, Bd. 2, S. 348.

3) *Journal für practische Chemie*, Bd. 25, S. 8. (1842.)

Methoden, den Harnstoff quantitativ zu bestimmen, genauer beschrieben. Sie sind im Wesentlichen nicht von der von Lecanu angegebenen verschieden. Beide beruhen gleichfalls auf der Fällbarkeit des Harnstoffs durch Salpetersäure und auf der constanten Zusammensetzung seiner Verbindung mit dieser Säure. Selbst im Einzelnen weichen sie kaum von der Methode von Lecanu ab, nur in den Manipulationen sind sie etwas verschieden. Lehmann fand schon, daß der so abgeschiedene Harnstoff nie weiß erhalten wird, und daß er noch Salze enthält, und schließt daraus mit Recht auf die Ungenauigkeit der Methode, welche er dadurch zu umgehen sucht, daß er den erhaltenen salpetersauren Harnstoff nochmals auflöst, eindampft und mit Salpetersäure von 1,322 spec. Gewicht fällt, indem er voraussetzt, daß er in dieser Säure ganz unlöslich ist, obgleich er in der von dem so erhaltenen reineren salpetersauren Harnstoff abfiltrirten Flüssigkeit noch, wenn auch, wie er sagt, kaum Spuren von Harnstoff fand.

Um die Methode zu prüfen, nach welcher aus der Menge des abgeschiedenen salpetersauren Harnstoffs die Quantität des Harnstoffs bestimmt wird, war es vor allen Dingen nöthig, die noch schwebende Frage über die Zusammensetzung dieser Verbindung zu erledigen. Bekanntlich hat zuerst Prout ¹⁾ ihre Zusammensetzung zu bestimmen gesucht. Er glaubt dargethan zu haben, sie bestände aus einem Atom Salpetersäure und einem Atom Harnstoff ohne Wasser. Die Bestimmung des Gehalts an Salpetersäure hat er auf doppelte Weise ausgeführt. Zuerst bestimmte er die Quantität kohlensaurer Kalkerde, welche mittelst einer gewogenen Menge salpetersauren Harnstoffs aufgelöst wurde, indem er diesen mit einem gleichfalls gewogenen Quantum derselben digerirte und den ungelösten kohlensauren Kalk auswusch und wog. Hieraus war die Quantität der Salpetersäure leicht

1) *Medico-Chirurgical Transactions*, Vol. VIII, p. 535.

zu berechnen. Dann aber versuchte er diejenige Menge Salpetersäure zu bestimmen, welche eine gewogene Quantität Harnstoff aufzunehmen im Stande ist. Letztere Methode nennt Prout selbst ungenau. Das Resultat, welches er nach der ersteren erhielt, möchte aber auch nicht großes Vertrauen, in Beziehung auf die Frage, um welche es sich hier handelt, nämlich ob der salpetersaure Harnstoff ein Atom Wasser enthält, oder nicht, verdienen. Denn er hat nur einen einzigen Versuch gemacht. Es ist also gar keine Controle für die Richtigkeit seines Resultates vorhanden. Dieses steht aber in der Mitte beider Ansichten, obgleich freilich der seinigen näher. Nach ihm hat Lecanu ¹⁾ einige Versuche gemacht, um die Zusammensetzung dieser Verbindung zu bestimmen. Er löste nämlich eine gewogene Quantität derselben in Wasser, und setzte dieser Lösung so viel einer Auflösung von kohlensaurem Natron von bekannter Concentration hinzu, bis die anfangs intensiv saure Reaction verschwand. Aus der Menge der angewendeten Auflösung berechnete er den Gehalt des salpetersauren Harnstoffs an Säure. Bei Anwendung dieser Methode möchte man, so bequem und einfach sie scheint, Schwierigkeiten begegnen, die gerechte Zweifel an ihrer Genauigkeit aufkeimen lassen. Auch stimmt das Resultat derselben mit den vielfachen Versuchen, welche ich, um die Zusammensetzung dieser Verbindung zu ermitteln, angestellt habe, nicht überein.

Später hat sich Regnault ²⁾ die Untersuchung des salpetersauren Harnstoffs zur Aufgabe gemacht. Er wendete dazu die Elementaranalyse an, und fand durch dieselbe von denen Prout's abweichende Resultate. Nach ihm besteht diese Verbindung aus einem Atom Salpetersäure, einem Atom Harnstoff und einem Atom Wasser.

1) *Journal de pharmacie*, T. XVII, p. 651.

2) *Annal. de chimie et de physique*, T. LXVIII, p. 155. (1838.).

Lehmann's¹⁾ Untersuchung des salpetersauren Harnstoffs stimmt dagegen wieder mit der von Prout überein. Er hat jedoch auch nur eine Analyse gemacht. Es fehlt daher gleichfalls die Controle für ihre Richtigkeit, obgleich gegen die Methode, welche er anwendete, wohl schwerlich a priori etwas möchte eingewendet werden können. Er digerirte nämlich eine gewogene Quantität des Salzes mit kohlensaurer Baryterde, filtrirte die Auflösung des salpetersauren Baryts und des Harnstoffs ab, dampfte ab, und zog den Rückstand mit Alkohol aus. Das Ungelöste wurde gewogen und daraus die Quantität der Salpetersäure berechnet. Aus der alkoholischen Flüssigkeit wurde durch Abdampfen der Harnstoff erhalten. Auffallend ist es, daß Lehmann im ersten Bande seiner physiologischen Chemie, welche in demselben Jahre herausgekommen ist, wie der so eben citirte Aufsatz: »Ueber den menschlichen Harn etc.,« nichts von seiner Untersuchung der Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs erwähnt, und daß er darin, dieser entgegen, die von Regnault aufgefundene aufstellt.

Diese verschiedenen Resultate verschiedener Forscher veranlafsten mich bereits vor einem Jahre, die Untersuchung dieser Verbindung von Neuem aufzunehmen. Die beste und sicherste Methode schien mir die von Regnault angewendete Elementaranalyse zu seyn. Ich verbrannte den salpetersauren Harnstoff mit Kupferoxyd, mit der Vorsicht, daß am nicht zugeschmolzenen Ende des Verbrennungsrohrs eine bedeutende Schicht zuerst in der Luft, dann in Kohlenoxydgas geglühter Kupferdrehspäne angebracht wurde, um die vollständige Reduction der Salpetersäure zu Stickstoff zu bewirken. Den Stickstoffgehalt bestimmte ich gleichfalls durch Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd und Kupfer in einem Strom von Kohlensäure auf eine ähnliche Weise, als ich sie in meiner Abhandlung »Ueber die Zucker-

(1) Journal für practische Chemie, Bd. 25, S. 13.

säure« bei Untersuchung der Verbindung von salpetersaurem und zuckersaurem Bleioxyd ¹⁾ beschrieben habe; nur mit dem Unterschiede, daß ich das Verbrennungsröhr nicht am hinteren Ende abschmolz, sondern in steter Communication mit dem Kohlensäureapparate liefs. Dadurch wurde die Anwendung des kohlensauren Bleioxyds unnöthig.

Das Material zu den Analysen war einestheils aus Harn dargestellter, schön krystallisirter, fast vollkommen weißer salpetersaurer Harnstoff, anderentheils aber hatte ich mir diese Verbindung aus künstlich dargestelltem, vollkommen reinem und weißem Harnstoff bereitet. Beide waren mehrmals umkrystallisirt worden.

Der aus Harn erhaltene gab, bei 110° getrocknet, folgende Zahlen:

Aus 0,6723 Grm. dieser Verbindung erhielt ich 0,2465 Grm. Kohlensäure und 0,2488 Grm. Wasser. Diefs entspricht 10,01 Proc. Kohlenstoff und 4,11 Proc. Wasserstoff.

0,2972 Grm. desselben gaben 85 Kubikcentimeter feuchten Stickstoffs bei 0,7621 M. Barometerstand und 12° C. Diefs beträgt 80,5 Kubikcentimeter des trocknen Gases bei 0,760 M. Barometerstand und 0° C., d. h. 0,10207 Grm. oder 34,34 Proc. Stickstoff.

Das Resultat der Analyse der aus künstlichem Harnstoff erhaltenen Verbindung ist folgendes:

0,9716 Grm. desselben gaben 0,3494 Grm. Kohlensäure und 0,3606 Grm. Wasser. Diefs entspricht 9,82 Proc. Kohlenstoff und 4,12 Proc. Wasserstoff.

Aus 0,2527 Grm. Substanz erhielt ich 77,5 Kubikcentimeter feuchten Stickstoffs bei 22° C. und 0,750 M. Barometerstand. Hieraus ergibt sich ein Volumen von 68,9 Kubikcentimetern trocknen Stickstoffs bei 0° C. und 0,760 M. Barometerstand. Diefs beträgt 0,08748 Grm. oder 34,57 Proc. Stickstoff.

1) Diese Annalen, Bd. 61, S. 341.

Zum Vergleich der Resultate setze ich Regnault's Analysen den meinigen bei:

	Aus Harn dargest. Verbind.	Aus künstl. Harnstoff dargest.	I.	Regnault.	
					Berechnet.
Kohlenstoff	10,01	9,82	10,04	—	9,74 2C
Wasserstoff	4,11	4,12	4,09	—	4,04 5H
Stickstoff	34,34	34,57	34,03	34,29	34,40 3N
Sauerstoff	51,54	51,49	51,84	—	51,82 8O
	100	100	100		100.

Die Resultate dieser Untersuchungen stimmen so gut überein, daß mir kein Zweifel übrig blieb, daß die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs die von Regnault angegebene ist, d. h. daß er aus einem Atom Harnstoff, einem Atom Salpetersäure und einem Atom Wasser besteht.

In dem 4. Heft des Journals für practische Chemie vom Jahre 1845 hat dagegen Marchand ¹⁾ eine Arbeit über die Zusammensetzung des oxalsauren und salpetersauren Harnstoffs publicirt, nach welcher derselbe zu Resultaten gelangt ist, welche von den bisher angeführten so sehr abweichen, daß ich mich um so mehr veranlaßt sah, meine früheren Versuche nochmals aufzunehmen, als, wenn die Richtigkeit jener unbezweifelbar wäre, die Unsicherheit bei Bestimmung des Harnstoffs als salpetersaures Salz dadurch nur noch vergrößert erscheinen mußte. Marchand giebt nämlich an, er habe die aus saurer Lösung krystallisirte, bei 110° bis 120° C. getrocknete Verbindung, selbst wenn sie mehrmals aus wässriger Lösung umkrystallisirt worden war, aus zwei Atomen Salpetersäure, einem Atom Harnstoff und einem Atom Wasser zusammengesetzt gefunden. Nur durch Zusatz von Harnstoff zu einer Auflösung dieser Verbindung und durch Abdampfen zur Krystallisation ist es Marchand gelungen, Verbindungen des Harn-

1) Journal für practische Chemie, Bd. 34, S. 249.

stoffs mit weniger Salpetersäure darzustellen. Er erhielt auf diese Weise noch zwei solcher Verbindungen, von denen die eine, nach seiner Untersuchung, aus drei Atomen Salpetersäure, zwei Atomen Harnstoff und einem Atom Wasser, die zweite aus je einem Atom dieser Bestandtheile zusammengesetzt seyn soll.

Da ich gewifs wufste, dafs die von mir analysirten Verbindungen aus sehr sauren Lösungen erhalten, und dafs sie nur einige Male umkrystallisirt worden waren, so konnten mir schon um deswillen Marchand's Resultate nicht richtig scheinen. Um mich aber bestimmt davon zu überzeugen, habe ich seine Versuche nachgemacht, bin jedoch abermals zu anderen Resultaten gelangt als er. Marchand hat nämlich seine Verbindungen nicht mittelst der Elementaranalyse untersucht, sondern er hat die Salpetersäure mittelst kohlsauren Baryts an diese Basis zu binden gesucht, und aus der Quantität des aus der Lösung gefällten schwefelsauren Baryts die der Salpetersäure berechnet.

Dieselbe Methode wendete ich bei den folgenden Versuchen an, indem ich die möglichste Sorgfalt auf Zersetzung der etwa entstandenen sauren kohlsauren Baryterde verwendete. Die zu den Versuchen benutzte Substanz war vor jedem Versuche besonders dargestellt, und zwar aus einer sehr sauren Lösung krystallisirt worden. Sie wurde von derselben nur abgепrefst und zuerst sehr gelinde, dann bei 100° bis 110° getrocknet.

So erhielt ich aus 0,6648 Grm. der Verbindung 0,6295 Grm. schwefelsaure Baryterde, was 0,2923 Grm. oder 43,97 Proc. Salpetersäure entspricht.

0,831 Grm. salpetersauren Harnstoffs gaben 0,790 Grm. schwefelsaure Baryterde. Diefs entspricht 44,14 Proc. Salpetersäure.

Diese Resultate weichen von denen von Marchand sehr ab. Dieser fand nämlich etwa 61 Proc. Salpetersäure in dem auf gleiche Weise dargestellten Salze. Sie

stimmen aber mit der Rechnung vollkommen überein, wenn man annimmt, daß diese Verbindung die aus der Elementaranalyse abgeleitete Zusammensetzung habe. Danach wären nämlich die Verhältnisse ihrer Bestandtheile folgende:

Harnstoff	48,86	754,23
Salpetersäure	43,85	677,04
Wasser	7,29	112,48
	<hr/>	<hr/>
	100	1543,75.

Da Marchand seine zur Analyse bestimmten Substanzen bei 110° bis 120° getrocknet hat, so vermuthete ich, daß dadurch eine partielle Zersetzung des Salzes bedingt seyn möchte, und daß durch dieselbe seine Resultate erklärt werden könnten. Daher trocknete ich einige Proben aus saurer Lösung krystallisirten salpetersauren Harnstoffs anhaltend bei 120° C., nachdem sie bei 110° C. nicht mehr an Gewicht verloren hatten. Das Gewicht der Verbindung verringerte sich dadurch fortwährend, und die rückständige Masse enthielt, wie ich bei allen Versuchen mittelst Platinchlorid nachzuweisen Gelegenheit hatte, Ammoniak. Es ist also gewiß, daß Marchand durch die Steigerung der Temperatur bis 120° C. eine Zersetzung einleitete, wodurch ich die Verschiedenheit unserer Resultate erklären zu können glaubte. Diefß ist aber dennoch nicht der Fall; denn bei der Untersuchung einer Probe dieser Verbindung, welche so lange bei 120° getrocknet war, bis kaum noch eine geringe Gewichtsveränderung bemerkt werden konnte, auf ihren Gehalt an Salpetersäure mittelst kohlensauren Baryts, fand ich nicht, wie Marchand, mehr von dieser Säure, sondern bedeutend weniger, als in dem unzersetzten salpetersauren Harnstoff.

0,3813 Grm. dieser Substanz gaben nämlich nur 0,2928 Grm. schwefelsaure Baryterde. Sie enthielt also 35,66 Proc. Salpetersäure.

Da es mir demnach nicht gelungen war, den Grund

der abweichenden Resultate unserer Versuche aufzufinden, so suchte ich nach einem Mittel, die Unmöglichkeit der Existenz einer Verbindung von Salpetersäure mit Harnstoff, die mehr als ein Atom Säure auf ein Atom Harnstoff enthielte, bei mehr als 100° C. direct zu beweisen. Dieß ist mir auf folgende Weise gelungen.

Eine in einem Platintiegel gut getrocknete, gewogene Quantität künstlich bereiteten Harnstoffs wurde nämlich mit überschüssiger Salpetersäure versetzt und bei möglichst niedriger Temperatur sehr langsam eingedampft. Nachdem alle Flüssigkeit bei etwa 60° bis 80° C. verdampft war, wurde der Rückstand bei 100° anhaltend getrocknet und gewogen. Existirte nun eine Verbindung von einem Atom Harnstoff mit mehr als einem Atom Salpetersäure bei einer Temperatur von 100° und selbst noch darüber, wie aus Marchand's Versuchen hervorzugehen scheint, so müßte sie sich gewiß auf die oben angegebene Weise gebildet haben; ich hätte daher einen bedeutend größeren Zuwachs des Gewichts erhalten müssen, als der durch die Elementaranalyse gefundenen Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs entspricht. Dieß war aber nicht der Fall; im Gegentheil war der Gewichtszuwachs stets, wenn auch nur sehr unbedeutend, geringer, als er nach dieser Formel seyn müßte. Der Grund davon ist, daß selbst bei so niedriger Temperatur eine geringe Menge des Harnstoffs durch die Salpetersäure zersetzt wird. Es bildet sich ein wenig salpetersaures Ammoniak, welches ich mittelst Zusatz von Platinchlorid zu der alkoholischen Auflösung der so erzeugten Verbindung leicht nachweisen konnte. Jedoch war stets nur so wenig davon vorhanden, daß erst nach längerer Zeit sich wenige Kryställchen von Ammoniumplatinchlorid an den Wänden des Gefäßes ansetzten. Es konnte daher das Resultat des Versuchs dadurch nur unbedeutend verändert werden, wie auch aus den folgenden Zahlen hervorgeht.

0,2558 Grm. Harnstoff nahmen, auf diese Weise be-

handelt, um 0,263 Grm. zu. Der salpetersaure Harnstoff besteht danach aus 49,31 Proc. Harnstoff und 50,69 Proc. Salpetersäure und Wasser.

0,317 Grm. Harnstoff gaben 0,641 Grm. salpetersauren Harnstoff. Die Zusammensetzung desselben wäre, hiernach berechnet, 49,45 Proc. Harnstoff und 50,55 Proc. Salpetersäure.

Aus 0,3708 Grm. Harnstoff erhielt ich auf die angegebene Weise 0,7544 Grm. salpetersauren Harnstoff. Diefs würde einer Verbindung von 49,15 Proc. Harnstoff, und 50,85 Proc. Salpetersäure und Wasser, entsprechen.

Um auch den letzten Zweifel zu zerstreuen, bestimmte ich die Quantität Salpetersäure in dem salpetersauren Harnstoff, welcher nach diesem letzten Versuche erhalten worden war. Nach Behandlung desselben mit kohlensaurem Baryt erhielt ich aus der abfiltrirten Flüssigkeit 0,7074 Grm. schwefelsaure Baryterde. Diefs entspricht 43,54 Proc. Salpetersäure oder 50,77 Proc. Salpetersäure und Wasser. Der hiernach aus dem Verlust bestimmte Harnstoff würde also 49,23 Proc. betragen, also fast genau eben so viel, als nach der obigen Rechnung in der Verbindung enthalten seyn mußte.

Es ist durch diese Versuche also bewiesen, dafs die Salpetersäure sich mit dem Harnstoff nur in Einem Verhältnifs verbindet, und dafs diese Verbindung aus einem Atom Harnstoff, einem Atom Salpetersäure und einem Atom Wasser besteht. Es muß daher auch die Quantität des Harnstoffs, welche in dem bei der Analyse gewonnenen salpetersauren Salze enthalten ist, nach der Formel $\text{N} + \text{C}_2\text{H}^+\text{N}^2\text{O}^2 + \text{H}$ berechnet werden. 100 Theile desselben enthalten also 48,86 Proc. Harnstoff. Da Simon sowohl wie Lehmann die Bestimmung dieses Stoffs auf die Annahme gegründet haben, dafs die salpetersaure Verbindung in 100 Th. 52,78 Th. Harnstoff enthielte, so müssen sämtliche Zahlen, welche sie

erhalten haben, zu groß seyn, und zwar in den meisten Fällen um mehr als 2 p. M. des angewendeten Harns.

Da es nun bekannt ist, daß der salpetersaure Harnstoff in Wasser und in Salpetersäure nicht unlöslich ist, wie aus Lehmann's ¹⁾ Versuchen unzweifelhaft hervorgeht, der fand, daß aus einer Lösung von einem Theil Harnstoff in 100 Theilen Wasser durch Zusatz selbst eines gleichen Volumens Salpetersäure von 1,322 spec. Gew. durchaus nicht Krystalle von salpetersaurem Harnstoff erhalten werden können, so schien mir die Genauigkeit der Methode der Bestimmung des Harnstoffs mit Salpetersäure sehr zweifelhaft. Ich machte daher folgende Versuche:

Eine gewogene Menge bei 100° C. getrockneten Harnstoffs wurde in möglichst wenig Wasser aufgelöst, und mit etwa dem zweifachen Volumen Salpetersäure von 1,30 spec. Gew., die frei von salpetriger Säure war, versetzt und mehrere Stunden in Eis gestellt. Der so erhaltene salpetersaure Harnstoff wurde auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, und das in der Schale Zurückbleibende mit der vom Filtrum abtropfenden Flüssigkeit vollständig auf dasselbe hinaufgespült. Dann wurde das Filtrum vorsichtig ausgepresst, der salpetersaure Harnstoff getrocknet und gewogen.

So erhielt ich aus 0,4387 Grm. Harnstoff 0,8075 Grm. salpetersaures Salz. Dieses enthält 0,3945 Grm. Harnstoff. Es sind also 0,0442 Grm. oder 10,08 Proc. der angewendeten Menge Harnstoff verloren gegangen.

0,5074 Grm. Harnstoff gaben eben so 0,9492 Grm. salpetersauren Harnstoff. Diefs entspricht 0,4638 Grm. oder 91,40 Proc. des angewendeten Harnstoffs. Es waren also 8,60 Proc. desselben verloren gegangen.

Bei einem dritten Versuche presste ich das Filtrum nicht aus, sondern trocknete es mit aller Flüssigkeit, welche in dasselbe eingezogen war. So erhielt ich aus 0,3665

1) Journal für practische Chemie, Bd. 25, S. 10.

Grm. Harnstoff 0,7132 Grm. salpetersaures Salz. Diefs enthält 0,3485 Grm. Harnstoff oder 95,09 Proc. des angewendeten Harnstoffs. Es mußten also 4,91 Proc. in der abfiltrirten Flüssigkeit enthalten seyn. Diese hinterliefs beim Abdampfen und Trocknen 0,042 Grm. Rückstand, welcher nach der Rechnung 0,0205 Grm. oder 5,60 Proc. Harnstoff enthalten mußte.

Diese Versuche zeigen, wie wenig man hoffen darf, nach dieser Methode zu richtigen Resultaten zu gelangen. Der Fehler, welcher dadurch entsteht, daß der salpetersaure Harnstoff, selbst in überschüssiger starker Salpetersäure, nicht unlöslich ist, wird freilich durch einen zweiten in Etwas compensirt, da man den Extractivstoff des Harns nicht vollständig von dem salpetersauren Harnstoff abscheiden kann; allein diese Compensation wird nie vollständig seyn können, und man bleibt stets ungewiß über die wahre Menge des Harnstoffs in dem untersuchten Harn. Da etwa 10 Proc. des in demselben enthaltenen Harnstoffs verloren gehen können, und ungefähr 30 p.M. desselben im concentrirten Harn enthalten seyn mag, so wird der Fehler, der dadurch entsteht, bis auf 3 p. M. und darüber steigen können; ein Fehler, der viel zu groß ist, als daß er diese analytische Methode empfehlenswerth erscheinen ließe.

Allein außer dem angeführten Grunde und dem längst bekannten, daß der Harnstoff, wenn seine verdünnten Lösungen abgedampft werden, sich zum Theil zersetzt, giebt es noch einen anderen, welcher gegen die Genauigkeit der quantitativen Bestimmung des Harnstoffs nach der von Lecanu, Simon und Lehmann angewendeten Methode spricht. Es ist nämlich neuerdings durch Werther ¹⁾ bekannt geworden, daß die Verbindung von Kochsalz mit Harnstoff, welche ohne Zweifel im Harn enthalten ist, wenn man sie in concentrirter Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, nicht zersetzt wird,

1) Journal für practische Chemie, Bd. 35, S. 62.

sondern dafs sich das Kochsalz mit dem Harnstoff auflöst, und dafs es nur dann fast ungelöst zurückbleibt, wenn man die trockne Verbindung mit absolutem Alkohol behandelt. Da man nun befürchten mufs, dafs, wenn man alles Wasser beim Abdampfen des Harus entfernen wollte, in der trocknen festen Masse, welche man dabei erhält, noch Harnstoff, durch absoluten Alkohol unausgezogen, zurückbleiben möchte, so mufs man das Harnextract noch feucht mit demselben behandeln. Dann aber wird auch das Kochsalz mit in die Auflösung eingehen, und wird von dem salpetersauren Harnstoff nicht vollständig getrennt werden können. Eben so ist es, eben weil der salpetersaure Harnstoff in Salpetersäure nicht unlöslich ist, nicht möglich, ihn von den Extractivstoffen vollständig abzuscheiden.

Es ist daher augenscheinlich, dafs eine bessere Methode der Bestimmung des Harnstoffs sehr wünschenswerth, ja nothwendig ist. Ich bemühte mich daher eine solche aufzufinden.

Unter den Verbindungen des Harnstoffs mit Säuren und Basen, welche man bis jetzt kennt, ist keine, deren Eigenschaften zu der Hoffnung berechtigte, durch Darstellung derselben den Harnstoff vollständig niederschlagen zu können. Es blieb mir daher nichts übrig, als zu versuchen, ihn aus den Zersetzungsproducten, welche mittelst starker Agentien aus ihm erhalten werden, zu bestimmen.

Es war nicht zu hoffen, dafs es möglich seyn würde den Harnstoff mittelst kaustischer Alkalien vollständig in Kohlensäure und Ammoniak zu zersetzen, ohne zugleich aus den Extractivstoffen Ammoniak zu bilden. Ich suchte daher die zersetzende Einwirkung starker Säuren auf den Harnstoff zu dem Zweck zu benutzen.

Berzelius sagt in seinem Lehrbuche ¹⁾: »Concentrirte Säuren mit Harnstoff vermischt bewirken sogleich

1) 3. Auflage, Bd. 9, S. 439.

seine Zersetzung; die Säure verbindet sich mit Ammoniak und Kohlensäure geht unter Aufbrausen fort.« Hier- nach hatte ich die Hoffnung beim Abdampfen des Harns mit irgend einer concentrirten Säure den Harnstoff in Kohlensäure und ein Ammoniaksalz der angewendeten Säure verwandelt zu sehen. Ich machte, um mich davon zu überzeugen, folgende Versuche.

Chemisch reiner Harnstoff wurde mit concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salzsäure versetzt. Es zersetzte sich derselbe in der Kälte durchaus nicht. Ja er konnte mit der rauchenden Salzsäure bis zum Kochen erhitzt werden, ohne sich unter Aufbrausen zu zersetzen. In der Auflösung fand sich zwar nach anhaltendem Kochen ziemlich viel Ammoniak; doch war immer noch zu viel unzersetzter Harnstoff in derselben enthalten, als dafs ich dahin zu gelangen hoffen durfte, dadurch die ganze Quantität Harnstoff endlich in Ammoniak und Kohlensäure zu zersetzen.

Die Einwirkung von kochender Salpetersäure auf Harnstoff habe ich nicht weiter untersucht, da sich, wenn sie mit Harn eingedampft wird, ohne Zweifel etwas salpetrichen Säure bilden kann, welche auf den Harnstoff heftig einwirkt, ohne ihn doch in Kohlensäure und Ammoniak zu zerlegen. Es bildet sich vielmehr durch ihre Einwirkung auf denselben Stickstoff und Kohlensäure, wie schon Vauquelin ¹⁾ angiebt.

Daher suchte ich nun die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Harnstoff näher zu studiren. Schon Dumas ²⁾ hat nachgewiesen, dafs derselbe durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt wird. Durch einen Versuch mit künstlich dargestelltem Harnstoff überzeugte ich mich von der Wahrheit dieser Angabe. Auch gelang es mir auf

1) *Annales de chimie*, T. XXXII, p. 110.

2) *Annales de chimie et de physique*, T. XLIV, p. 274.

keine Weise, Kohlenoxydgas in dem so erzeugten Gase nachzuweisen. Im Rückstande konnte das Ammoniak beim Zusatz von Kali leicht durch den Geruch erkannt werden, und das entweichende Gas wurde in Menge von kaustischem Kali absorbiert. Es kam daher nur darauf an, nachzuweisen, daß der Harnstoff durch Schwefelsäure wirklich so zerlegt wird, daß aus der Menge des Ammoniaks oder der Kohlensäure die des Harnstoffs berechnet werden könnte.

Zu dem Ende construirte ich folgenden Apparat: Ein mit atmosphärischer Luft gefülltes Gasometer wurde mit einem hohen Cylinder, welcher mit sehr concentrirter Kalilösung gefüllt war, so verbunden, daß das aus demselben ausströmende Gas durch diese Auflösung streichen mußte. Aus diesem Cylinder führte ein Rohr die Luft durch den Tubulus einer kleinen, etwa 6 Loth Wasser fassenden Retorte, welche zur Aufnahme der Mischung von Harnstoff mit Schwefelsäure bestimmt war, so ein, daß sie erst dicht über der Oberfläche dieser Mischung aus dem Rohre trat. Mit der Retorte war eine kleine tubulirte Vorlage, in welcher das Ueberdestillirte (Wasser und etwas Schwefelsäure) sich ansammeln sollte, in der Weise luftdicht verbunden, daß das Ende des Retortenhalses nur sehr wenig in dieselbe hineinragte. In dem Tubulus war ein gebogenes Rohr angebracht, welches die durch den Apparat strömenden Gase in ein Glasrohr von böhmischem Glase leitete, welches zur Hälfte mit geglühtem Kupferoxyd, zur anderen Hälfte aber mit geglühtem Chlorcalcium gefüllt war. Beide Stoffe waren durch einen langen Asbestpfropf von einander getrennt. Dieses Rohr lag in einem Liebig'schen Ofen, doch natürlich so, daß das Chlorcalcium, sobald geheizt wurde, nicht heiß werden konnte. Das Kupferoxyd diente zur Aufnahme der etwa noch fortgehenden Schwefelsäure und der sich vielleicht bildenden schweflichten Säure. Ich habe mich nämlich durch Versuche

überzeugt, daß diese Säure, wenn sie, mit einem Ueberschuß von atmosphärischer Luft gemengt, langsam über schwach glühendes Kupferoxyd streicht, Sauerstoff aufnimmt und Schwefelsäure bildet, die sich mit dem Kupferoxyd verbindet.

Die Versuche geschahen auf folgende Weise: In einem Platintiegel wurde der zu denselben bestimmte künstlich dargestellte, vollkommen reine Harnstoff bei 100° C. so lange getrocknet, bis er nicht mehr an Gewicht abnahm. Dann wurde er mit Vorsicht aus dem Tiegel in die Retorte geschüttet, und dieser mit dem darin noch rückständigen Harnstoff wieder gewogen. Darauf brachte ich zu dem somit dem Gewichte nach bekannten Harnstoff etwas Wasser, um ihn darin aufzulösen, und zu dieser Auflösung concentrirte Schwefelsäure, und zwar etwa 6 bis 8 Grammen.

Nachdem nun der Apparat in der oben angegebenen Weise zusammengestellt war, überzeugte ich mich zuerst davon, daß er vollkommen luftdicht war. Dann wurde ein gewogener, mit concentrirter Lösung von kautstischem Kali gefüllter Liebig'scher Kaliapparat und ein gleichfalls gewogenes, mit geschmolzenem Kalihydrat gefülltes Rohr an dem freien Ende des Kupferoxyd und Chlorcalcium enthaltenden Rohrs befestigt. Jetzt leitete ich mittelst des Gasometers einen langsamen Strom atmosphärischer Luft durch den Apparat, brachte das Kupferoxyd zum sehr schwachen Rothglühen, und erhitze langsam die Mischung in der Retorte so gelinde, daß sie kaum kochte, bis das Wasser abdestillirt war, und daß dann die Temperatur des Inhalts nicht über 180° C. steigen konnte. Bei dieser Temperatur wurde die Retorte erhalten, bis sich nicht die geringste Spur mehr von Blasen aus der darin enthaltenen Flüssigkeit entwickelte und Dämpfe von Schwefelsäure sich in denselben zu bilden anfingen. Dann ließ ich den Apparat erkalten, setzte aber das Durchleiten von Gas noch mehr

als zwei Stunden lang fort, um mit Sicherheit alle Kohlensäure aus dem Apparate auszutreiben. Bei dem ersten Versuche war es schon früher abgebrochen worden, und ich erkläre mir daraus, daß die durch denselben erhaltene Kohlensäuremenge zu gering ausgefallen ist.

Die Menge der Kohlensäure konnte nun unmittelbar durch die Gewichtszunahme des Kaliapparats und Kalirohrs bestimmt werden. Der Rückstand in der Retorte aber wurde in eine Schale ausgegossen, mit Wasser der Rest herausgespült und die Flüssigkeit vorsichtig wieder eingedampft. Dann setzte ich zu der stark concentrirten, wieder erkalteten Flüssigkeit etwas Salzsäure, darauf die gehörige Menge Platinchlorid, und endlich eine Mischung von Alkohol und Aether. Da aber die Flüssigkeit der Hauptmasse noch aus concentrirter Schwefelsäure bestand, so brauchte ich die Vorsicht, die Flüssigkeiten in der angegebenen Reihenfolge vorsichtig übereinander zu gießen, und sie dann erst schnell durcheinander zu mischen. Dadurch wurde eine allzugrofse Erwärmung leicht vermieden. Wenn es mir begegnete, daß ich nicht hinreichend Platinchlorid zugesetzt hatte, was sehr leicht an dem entstandenen Niederschlag erkannt werden konnte, der schnell und schwer zu Boden sinkt, wenn hinreichend Platinchlorid hinzugesetzt worden ist, dagegen locker aufgeschwemmt bleibt, wenn noch schwefelsaures Ammoniak zugegen ist, so setzte ich einfach noch Platinchlorid hinzu. Dadurch verwandelte sich auch das gefällte schwefelsaure Ammoniak sogleich in Ammoniumplatinchlorid. Nachdem der Niederschlag so etwa 8 bis 10 Stunden gestanden hatte, wurde er abfiltrirt, mit ätherhaltigem Alkohol ausgewaschen, getrocknet, mit den bekannten Vorsichtsmafsregeln gegläht und gewogen. Ein Atom Harnstoff mußte auf die angegebene Weise zwei Atome Platin und zwei Atome Kohlensäure geben.

Wie ich schon oben erwähnte, war bei dem ersten Versuche die Menge der aufgefundenen Kohlensäure zu

gering, weil nicht lange genug atmosphärische Luft durch den Apparat geleitet worden war. Bei der zweiten, dritten und vierten mißglückte die Bestimmung des Platins.

I. Aus 0,386 Grm. Harnstoff erhielt ich so 0,274 Grm. Kohlensäure und 1,257 Grm. Platin. Ersteres würde 0,3756 Grm. oder 97,31 Proc., und dieses 0,3844 Grm. oder 99,59 Proc. Harnstoff entsprechen. Der Verlust beträgt also nach ersterer Bestimmung 2,69, nach letzterer 0,51 Proc.

II. Aus 0,312 Grm. Harnstoff erhielt ich 0,2273 Grm. Kohlensäure, was 0,3116 Grm. oder 99,87 Proc. Harnstoff entspricht. Es ist also 0,13 Proc. verloren gegangen.

III. 0,449 Grm. Harnstoff gaben 0,3263 Grm. Kohlensäure. Daraus berechnet man 0,4472 Grm. oder 99,60 Proc. Harnstoff. Es sind also 0,40 Proc. Harnstoff verloren gegangen.

IV. 0,4557 Grm. Harnstoff gaben 0,3322 Grm. Kohlensäure, d. h. 0,4554 Grm. oder 99,93 Proc. Harnstoff. Verlust 0,07 Proc.

V. 0,4808 Grm. Harnstoff gaben 0,349 Grm. Kohlensäure und 1,579 Grm. Platin. Ersteres entspricht 0,4784 Grm. oder 99,50 Proc., letzteres 0,4828 Grm. oder 100,42 Proc. Harnstoff.

VI. Aus 0,4665 Grm. Harnstoff erhielt ich 0,339 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,4647 Grm. oder 99,61 Proc. Harnstoff und 0,1519 Grm. Platin, entsprechend 0,4645 Grm. oder 99,57 Proc. Harnstoff.

VII. 0,2382 Grm. Harnstoff gaben, auf die angegebene Weise behandelt, 0,1743 Grm. Kohlensäure und 0,777 Grm. Platin. Jenes entspricht 0,239 Grm. oder 100,34 Proc., dieses 0,2376 Grm. oder 99,75 Proc. Harnstoff.

Man ersieht aus diesen Versuchen, daß in der That die Quantität des Harnstoffs durch die Menge der durch Einwirkung heißer Schwefelsäure erzeugten Kohlensäure oder des Ammoniaks der Quantität nach bestimmt wer-

den kann. Aus dem Gewichte der Kohlensäure die Quantität des Harnstoffs im Harn zu bestimmen, ist wegen des dazu nöthigen complicirten Apparats nicht bequem. Auch wäre diese Methode gewiss weniger genau, da wegen des niedrigen Atomgewichts der Kohlensäure, gegen das des Platins gehalten, schon ein kleiner Fehler im Versuche einen bedeutenden Fehler des Resultats verursachen könnte. Es liegt mir daher nur ob, die Anwendbarkeit der Methode, den Harnstoff im Harn aus dem durch Schwefelsäure gebildeten Ammoniak mittelst Platinchlorid zu bestimmen, nachzuweisen.

Zunächst handelt es sich jetzt darum, zu zeigen, ob nicht die Anwesenheit des Kalis in jedem Harn die Anwendung dieser Methode unmöglich machte. Zugleich schien es mir nothwendig, mich zu überzeugen, dass in der That, wie Liebig in seinem Aufsatz: »Ueber die Constitution des Harns des Menschen und der fleischfressenden Thiere«¹⁾, nach einem Versuche von Schloßberger behauptet, kein Ammoniak, oder doch nur unwesentliche Spuren davon, im frisch gelassenen Harn enthalten seyen. Zu diesem letzten Zweck versetzte ich ganz frisch gelassenen Harn mit Platinchlorid, etwa dem dreifachen absoluten Alkohols und dem einfachen Volumen Aether. Der dadurch gebildete Niederschlag wurde abfiltrirt und mit ätherhaltigem Alkohol gut ausgewaschen. Er konnte noch phosphorsaure und schwefelsaure Salze neben Kaliumplatinchlorid und vielleicht neben Ammoniumplatinchlorid enthalten. Nachdem dieser Niederschlag getrocknet worden war, wurde er in das Filtrum eingehüllt, in einem gewogenen, gut zugedeckten Platintiegel geglüht, bis aus dem rothglühenden Tiegel keine Dämpfe mehr entwichen. Nach dem Erkalten des Tiegels wurde sein Inhalt mit kochender verdünnter Salzsäure mehrmals ausgezogen und die Flüssigkeiten in einer Porcellanschale abfiltrirt, dann der Tiegel mit Wasser so lange ausge-

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 50, S. 195.

waschen, bis die vom Filtrum abfließende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte. Der Tiegel, wie das Filtrum, wurden nun getrocknet, dieses in jenem vollständig verbrannt und gewogen. Auf diese Weise erhielt ich, nach Abzug der Asche des Filtrums, eine Menge Platin, die dem Kali und Ammoniak im Harn entsprechen würde, wenn dieses vorhanden wäre. Aus dem Filtrat erhielt ich nach dem Abdampfen mittelst Platinchlorid und Alkohol einen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, der noch phosphorsaure und schwefelsaure Salze enthalten konnte. Ammoniumplatinchlorid war natürlich nicht mehr in dem Niederschlage vorhanden. Wurde das Filtrum mit diesem Niederschlag eben so behandelt, wie oben, so konnte die Quantität Platin, welche der Menge des Kalis im Harn entspricht, bestimmt werden. War kein Ammoniak vorhanden, so mußte das Gewicht beider erhaltenen Mengen Platin gleich seyn. Da dies aber nicht der Fall war, wie die folgenden Versuche zeigen, so ist die Gewichts-differenz nicht anders als durch die Anwesenheit des Ammoniaks zu erklären.

Etwa 80 Grm. Harn gaben nämlich 0,509 Grm. und 0,1913 Grm. Platin, jenes dem Kalium- und Ammoniumplatinchlorid, dieses nur dem Ammoniumplatinchlorid entsprechend.

Aus etwa 50 Grm. Harn erhielt ich 0,538 Grm. und 0,309 Grm. Platin, wovon jenes dem Kali und Ammoniak, dieses dem Kali allein entspricht. Die Differenz von 0,229 Grm. giebt das Gewicht des Platins, welches dem Ammoniak allein entspricht. Um mich mit Bestimmtheit zu überzeugen, daß diese Differenzen der beiden Quantitäten Platin wirklich in der Gegenwart von Ammoniak ihren Grund haben, fällte ich noch mehrmals von verschiedenen gesunden Personen frisch gelassenen Harn auf die angegebene Weise mit Platinchlorid, absolutem Alkohol und Aether, und behandelte den gut ausgewaschenen, mit Wasser angeschüttelten Niederschlag

in der Wärme anhaltend mit Schwefelwasserstoffgas. Die vom Schwefelplatin abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft, und der trockne Rückstand in einem trocknen Reagirgläschen erhitzt. Es sublimirte stets eine nicht unbedeutende Menge Salmiak, der leicht als solcher erkannt werden konnte. Der nicht flüchtige Rückstand wurde nur grau, nicht schwarz gefärbt, ein Beweis, daß die bedeutende Menge des im Sublimat enthaltenen Ammoniaks nicht erst bei der Sublimation selbst aus organischen Stoffen gebildet seyn konnte. Ob dieses Ammoniak der schon in der Blase eingeleiteten Zersetzung des Harnstoffs seinen Ursprung verdankt, oder auf welche Weise es sonst in den Harn gelangt ist, lasse ich unentschieden.

Da nun nach diesen Versuchen sowohl Kali als Ammoniak im Harn enthalten ist, so schien es, als wenn die Methode, den Harnstoff aus dem aus ihm gebildeten Ammoniak mittelst Platinchlorid zu bestimmen, auch nicht die gewünschte Genauigkeit haben würde. Allein ich hoffte, daß sich die Menge des Kalis und des Ammoniaks im Harn würde genau bestimmen lassen, und daß also mittelst dieser Correction, durch welche zugleich noch zwei andere Stoffe ihrer Quantität nach bestimmt würden, dennoch eine vollkommene Genauigkeit in jene Methode gebracht werden könne.

Um mich davon zu überzeugen, fällte ich drei verschiedene, gewogene Mengen desselben frisch gelassenen Harns, und bestimmte die darin enthaltenen Mengen Ammoniak und Kali auf die oben angegebene Weise. Was das Abwägen von verschiedenen Portionen desselben Harns anbetrifft, so will ich hier erwähnen, wie ich dabei operirte, um die durch Verdunstung der Flüssigkeit leicht eintretenden Fehler möglichst zu vermeiden. Ich wählte dazu ein kleines, mit einer Zange leicht zu handhabendes Becherglas, welches mit dem Harn gefüllt und mit einem runden Deckglas bedeckt wurde. Es ent-

hielt die ganze Menge des zu den verschiedenen Versuchen bestimmten Harns. An einer Stelle war der Rand des Gläschens mit Talg bestrichen, und hier wurde, nachdem es auf der Waage sich in's Gleichgewicht der Temperatur mit dem umgebenden Medium gesetzt hatte und gewogen worden war, ein Theil der Flüssigkeit mittelst der Zange in das dazu bestimmte Gefäß gegossen. Dann wurde das Gläschen schnell wieder auf die Waage gebracht, zugedeckt und gewogen. Nun goss ich eine neue Portion auf dieselbe Weise aus, wog wieder und so fort, bis ich die gehörige Anzahl gewogener Portionen Harn hatte. Auf diese Weise verfuhr ich bei allen folgenden Versuchen.

Von demselben frisch gelassenen Harn gaben:

I. 17,6742 Grm. 0,1945 Grm., also 11,00 p. M. Platin, welches als Kalium- und Ammoniumplatinchlorid aus demselben niedergefallen war. Die Bestimmung des Platins, welches dem Kaliumplatinchlorid allein entsprach, mißglückte durch einen Zufall.

II. 14,0766 Grm. gaben 0,1535 Grm., also 10,90 p. M. Platin, welches dem Kali und Ammoniak im Harn entspricht, und 0,0387 Grm. oder 2,75 p. M. Platin, das dem Kali entspricht. Hieraus folgt, daß der Harn 1,315 p. M. Kali und 2,16 p. M. Ammoniak enthielt.

III. 14,430 Grm. gaben 0,1595 Grm. oder 11,05 p. M. und 0,040 Grm. oder 2,77 p. M. Platin, wovon ersteres dem Kalium- und Ammoniumplatinchlorid, letzteres nur dem Kaliumplatinchlorid seinen Ursprung verdankt. Danach enthielt der Harn 1,325 p. M. Kali und 2,19 p. M. Ammoniak.

Die Uebereinstimmung der Resultate läßt nichts zu wünschen übrig. Sie ist größer, als ich es selbst gehofft hatte. Ich stelle die Resultate zur besseren Uebersicht neben einander.

Es wurden erhalten:

	I.	II.	III.
Aus der Summe des			
Kalium- und Ammoniumplatinchlorids	11,00 p. M.	10,90 p. M.	11,05 p. M. Platin.
Aus dem Kaliumplatinchlorid	- -	2,75 p. M.	2,77 p. M. Platin.
Im Ammoniumplatinchlorid waren also	- -	8,15 p. M.	8,28 p. M. Platin.

Es waren demnach in dem Harn enthalten:

	II.	III.
Kali	1,315 p. M.	1,325 p. M.
Ammoniak	2,16 p. M.	2,19 p. M.

Nachdem ich somit die Frage, ob die Gegenwart des Ammoniaks und Kalis im Harn der Bestimmung des Harnstoffs aus dem daraus gebildeten Ammoniak so hindernd entgegentreten müsse, daß sie dadurch unbrauchbar würde, verneinend beantwortet hatte, handelte es sich jetzt darum, ob die übrigen Stoffe, welche im Harn vorhanden sind, nicht gleichfalls, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, Ammoniak erzeugen.

Zuerst untersuchte ich, wie sich Harnsäure zu concentrirter Schwefelsäure verhält. Bekanntlich bildet sie mit derselben, nach Fritzsche ¹⁾, eine Verbindung, welche, wie dieser schon gefunden hat, ungefähr bei 150° C. zersetzt wird. Welcher Art diese Zersetzung sey, giebt er aber nicht an. Als ich vollkommen reine Harnsäure ²⁾ und Schwefelsäure mit einander bis 180° C. er-

1) Journal für practische Chemie, Bd. 14, S. 243. (1838.)

2) Die Säure war analysirt worden, um ihre Reinheit bestimmt nachzuweisen. Die Resultate der Analysen sind:

	I.	II.	Berechnet.
Kohlenstoff	35,72	35,57	35,61
Wasserstoff	2,46	2,47	2,37
Stickstoff	—	—	33,57
Sauerstoff	—	—	28,45
			<hr/> 100.

hitzte, entstand ein starkes Aufbrausen, und schweflichte Säure war durch den Geruch leicht wahrzunehmen. Im Rückstande fand ich Ammoniak in nicht unbedeutender Menge. Als ich die hiebei entweichenden Gase über Quecksilber auffing, konnte ich darin neben schweflichter Säure leicht Kohlensäure und Kohlenoxydgas nachweisen.

Hiernach erschien mir anfänglich die Anwendbarkeit der Methode, aus der Quantität des aus dem Harnstoff mittelst Schwefelsäure erzeugten Ammoniaks die Menge desselben zu bestimmen, sehr zweifelhaft. Allein da einestheils die Menge der im Harn enthaltenen Harnsäure nur sehr gering ist, indem sie in der Regel nicht 1 p.M. desselben übersteigt, andererseits aber der größte Theil oder fast die ganze Menge derselben mittelst Salzsäure abgeschieden werden kann, so gab ich es dennoch noch nicht auf, diese Versuche weiter fortzusetzen.

Zunächst kam es darauf an, zu bestimmen, wie viel Ammoniak aus reiner Harnsäure gebildet werden könne, wenn man sie mit Schwefelsäure bei 180° C. so lange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Um die Quantität des Ammoniaks zu bestimmen, wurde die dadurch erhaltene ammoniakhaltige Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrum gut ausgewaschen. Darauf dampfte ich die Flüssigkeit ein, bis kein Wasser mehr entwich, setzte etwas Salzsäure, Platinchlorid in gehöriger Menge und ätherhaltigen Alkohol hinzu, und mischte die Flüssigkeiten. Aus dem Niederschlage wurde auf die bekannte Weise durch Glühen und Verbrennen des Filtrums das Platin rein erhalten und gewogen. Aus dem Gewichte desselben wurde die Menge des Ammoniaks berechnet.

So erhielt ich aus 0,2433 Grm. Harnsäure 0,5177 Grm. Platin. Diefs entspricht 0,1372 Grm. Ammoniak, oder 0,0743 Grm., d. h. 30,54 Proc. Stickstoff. Da die Harnsäure 33,57 Procent Stickstoff enthält, so war der

größte Theil, aber nicht die ganze Menge des Stickstoffs derselben in Ammoniak verwandelt worden.

Da nun im Harn durchschnittlich 1 p. M. Harnsäure enthalten ist, so würde man unter der Voraussetzung, daß die ganze Menge des in derselben enthaltenen Stickstoffs durch Einwirkung der Schwefelsäure in Ammoniak verwandelt wird, 0,62 p. M. Ammoniak zu viel erhalten, d. h. 0,71 p. M. Harnstoff zu viel, wenn man nicht die Harnsäure vorher abschiede. Für genaue Analysen wäre es daher erforderlich, sie auf die bekannte Weise mittelst Salzsäure abzuscheiden, ehe man den Harn mit Schwefelsäure abdampfte. Die Anwesenheit jener Säure ist natürlich ohne Einfluß auf das Resultat, da auch sie den Harnstoff in Ammoniak und Kohlensäure zerlegt, obgleich weit weniger energisch, als concentrirte Schwefelsäure.

Es fragte sich nun, wie sich die Extractivstoffe des Harns gegen Schwefelsäure verhalten. Bekanntlich können wir sie nicht alle von dem Harnstoff mit vollkommener Genauigkeit scheiden. Doch durfte ich es nicht unterlassen, wenigstens zu untersuchen, ob diejenigen Extractivstoffe desselben, welche sich vollkommen von ihm scheiden lassen, dadurch kein Ammoniak bilden.

Zu dem Zweck extrahirte ich den bei der Verdampfung von 8 bis 10 Unzen frischen Harns bleibenden Rückstand mit absolutem Alkohol, und wusch das nicht Gelöste damit aus. Dieses wurde in wenigem Wasser aufgelöst, und die darin ungelöst bleibenden harnsauren und phosphorsauren Salze der alkalischen Erden abfiltrirt, endlich die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne gebracht. Die Auflösung in absolutem Alkohol versetzte ich mit basisch essigsaurem Bleioxyd so lange, als dadurch noch ein Niederschlag entstand, filtrirte und wusch ihn mit Alkohol aus. Diese Bleioxydverbindung wurde noch feucht mit Wasser angertührt, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, das entstandene Schwefelblei abfiltrirt

und die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne gebracht. Beim Abdampfen entwickelten sich zuletzt Dämpfe von Salzsäure, die ohne Zweifel dem in der alkoholischen Flüssigkeit mitgefällten Chlorblei ihren Ursprung verdanken, und die Masse färbte sich schwarz. Diese beiden so erhaltenen extractartigen Massen wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösungen mit einander gemischt und von Neuem im Wasserbade abgedampft. Ich hoffte so, diese Extractivstoffe zwar mit den löslichen Salzen des Harns gemischt, aber doch frei von Harnstoff erhalten zu haben.

Nachdem diese Masse unter stetem Umrühren so weit abgedampft worden war, daß sie nach dem Erkalten zwischen den Fingern geknetet werden konnte, ohne bedeutend an denselben anzukleben, wurden zwei Portionen davon abgewogen, wovon ich die eine sogleich in wenig Wasser und Salzsäure auflöste. Dann wurde Platinchlorid und ätherhaltiger Alkohol hinzugesetzt, der Niederschlag nach sechs Stunden abfiltrirt, getrocknet, gegläht und mit salzsäurehaltigem Wasser die darin löslichen Stoffe ausgezogen. Das so erhaltene Platin wurde gegläht und gewogen. Die andere Portion des Extracts wurde gleichfalls in wenig Wasser in einem großen Platintiegel gelöst, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, und damit bis zu 180° C. so lange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand. Dann wurde der Rückstand mit Wasser verdünnt, filtrirt, das Filtrum ausgewaschen, die abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft, mit etwas Salzsäure, Platinchlorid und ätherhaltigem Alkohol versetzt, und der erhaltene Niederschlag wie in dem ersten Versuche behandelt. Die Mengen des in beiden Versuchen erhaltenen Platins, auf 100 Theile berechnet, mußten gleich seyn, wenn durch Einwirkung der Schwefelsäure kein Ammoniak gebildet war.

Ich erhielt aus 0,5195 Grm. des mit Schwefelsäure behandelten Extracts 0,1215 Grm. Platin, und aus 0,719

Grm. desselben, welche nicht mit Schwefelsäure behandelt waren, 0,125 Grm. Platin. Ersteres beträgt in Procenten des angewendeten Extracts 23,39, letzteres 17,39. Es war also wirklich, und zwar 6 Proc. mehr Platin aus dem mit Schwefelsäure behandelten Extract erhalten worden. Allein die zu dem Versuche mit Schwefelsäure angewendete Menge des Extracts betrug mehr als $\frac{1}{3}$ des aus 8 bis 10 Unzen erhaltenen Quantum, es würde also, wenn ich die am wenigsten günstigen Zahlen auswähle, etwa 10 Grm. Harn 0,006 Grm. Platin zu viel gegeben haben, das heisst 0,6 p. M. Diefs entspricht aber 0,18 p. M. Harnstoff, also einer so unbedeutenden Menge, dass sie auf das Resultat keinen wesentlichen Einfluss hat. Allein ich vermuthete, dass noch etwas Harnstoff in dem Extracte enthalten seyn möchte, und dass dieser Ueberschuss an Platin davon abzuleiten sey.

Um diefs zu untersuchen fällte ich die concentrirte wässrige Lösung der noch übrigen Menge des Extracts mit absolutem Alkohol, und schlug das Filtrat mit basisch essigsaurem Bleioxyd nieder. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurde das überschüssig zugesetzte Bleioxyd gefällt, das Filtrat eingedampft und mit Salpetersäure versetzt. Es bildeten sich in der That nach einiger Zeit unter dem Mikroskop leicht erkennbare Kryställchen von salpetersaurem Harnstoff. Ausserdem mussten auch Spuren von Harnsäure in diesem Extracte seyn, da sie in Wasser nicht ganz unlöslich ist, und auch diese muss zu diesem Platinüberschuss beigetragen haben.

Da ich glaubte, dass der Grund, weshalb der Harnstoff nicht vollständig entfernt worden sey, darin liegen möchte, dass die durch absoluten Alkohol extractartig ausgeschiedenen Stoffe den Harnstoff eingeschlossen haben möchten, so dass sie durch absoluten Alkohol nicht ausgewaschen werden konnten, so zog ich bei einem zweiten Versuche diese extractiven Stoffe mehrfach mit heissem absoluten Alkohol aus, nachdem sie vorher je-

desmal mittelst etwas Wasser in den syrupartigen Zustand versetzt worden waren, verfuhr aber sonst eben so wie vorher.

Aus 0,5925 Grm. des mit Schwefelsäure behandelten Extracts erhielt ich 0,188 Grm. Platin, und aus 0,7945 Grm. desselben, die nicht mit Schwefelsäure behandelt waren, 0,206 Grm. Platin, oder in Procenten 31,7 und 25,9 Platin. Ich hatte also auch hier 5,8 Proc. Platin zu viel aus den mit Schwefelsäure behandelten Extractivstoffen erhalten. Diefs würde, freilich nur nach ungefährrer Schätzung der Gewichte der angewendeten Menge Harn und des daraus erhaltenen Extracts, etwa 0,15 bis 0,17 p. M. Harnstoff zu viel ergeben, wenn die Extractivstoffe des Harns Veranlassung zu dieser Ammoniakbildung wären. Ich fand aber auch in diesen extractartigen Stoffen auf die oben angegebene Weise noch Spuren von Harnstoff; es ist also gewifs, dafs wenigstens noch ein Theil des Ueberschusses an Platin dem noch nicht ganz entfernten Harnstoff seinen Ursprung verdankt; im höchsten Grade wahrscheinlich ist es aber, dafs er allein dadurch und durch die Anwesenheit von Spuren Harnsäure zu erklären ist.

Ich wiederholte den Versuch jetzt noch einmal, doch so, dafs ich den in absolutem Alkohol unlöslichen Theil besonders untersuchte, und dafs ich den darin löslichen Theil aus seiner wässrigen Lösung, um das Chlorblei möglichst entfernen zu können, mit basisch essigsaurem Bleioxyd niederschlug, den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzte und die Flüssigkeit zur Trockne abdampfte. Es blieb ein braunes Extract zurück, wovon ein Theil in Alkohol gelöst und mit Platinchlorid versetzt, auch nach langer Zeit keinen Niederschlag gab. Die noch übrige Menge desselben wurde mit etwas Wasser und concentrirter Schwefelsäure versetzt, und auf die Weise behandelt, wie oben. Die so erhaltene Flüssigkeit enthielt ebenfalls bei zwei Versu-

chen keine Spur von Ammoniak. Denn als sie mit Wasser verdünnt und filtrirt, das Filtrat wieder abgedampft, und mit Platinchlorid und ätherischem Alkohol versetzt wurde, schied sich auch nach langer Zeit kein Ammoniumplatinchlorid ab. Es ist also sicher, daß diejenigen Extractivstoffe des Harns, welche in absolutem Alkohol auflöslich und durch essigsäures Bleioxyd aus wässriger Lösung fällbar sind, durch die Behandlung mit Schwefelsäure kein Ammoniak bilden.

Zur Darstellung der in absolutem Alkohol unlöslichen Extractivstoffe hatte ich bei dem ersten, jetzt zu erwähnenden Versuche 280 Grm. Harn angewendet. Die ganze Menge des daraus erhaltenen Extracts betrug 1,268 Grm. Davon wurden 0,397 Grm. mit Schwefelsäure, Platinchlorid und ätherhaltigem Alkohol wie oben behandelt. Ich erhielt daraus 0,167 Grm. oder 42,07 Proc. Platin. 0,398 Grm. des Extracts, die nicht mit Schwefelsäure behandelt, sondern unmittelbar in Wasser gelöst, und mit Platinchlorid und ätherhaltigem Alkohol gefällt worden waren, gaben 0,136 Grm. Platin oder 34,17 Proc. 100 Th. des Extracts gaben also, mit Schwefelsäure behandelt, 7,90 Th. Platin mehr, als wenn sie nicht mit dieser Säure behandelt worden wären. Diefs beträgt auf die ganze Menge des aus 280 Grm. erhaltenen Extracts, d. h. auf 1,268 Grm. berechnet, 100,17 Grm. Platin. 250000 Th. Harn gaben also 100,17 Th. Platin, welches, wenn das durch dasselbe nachgewiesene Ammoniak wirklich nicht aus noch nicht vollständig abgeschiedenem Harnstoff oder aus Spuren von Harnsäure, sondern aus den Extractivstoffen gebildet worden wäre, einen Ueberschuß von 30,63 Th. Harnstoff auf die angegebene Menge Harn oder von 0,11 p. M. ausmachen würde. Selbst diels angenommen, würde also diese hiedurch veranlafste Differenz so gering seyn, daß sie auf die Güte der Methode der Bestimmung des Harnstoffs nicht von Einfluß ist. Ich bin aber der Meinung, daß auch hier noch die Au-

wesenheit geringer Mengen von Harnstoff und Harnsäure die Ursache dieser Ammoniakbildung war, obgleich es mir in diesem Falle nicht gelang, sie nachzuweisen.

Als ich denselben Versuch noch einmal wiederholte, erhielt ich aus 240 Grm. Harn 1,701 Grm. eines Extractes, wovon 0,5657 Grm., mit Schwefelsäure behandelt, 0,146 Grm. oder 25,81 Proc. und 0,4993 Grm., die nicht mit Schwefelsäure behandelt waren, 0,0945 Grm. oder 18,93 Proc. Platin lieferten. 100 Th. des Extracts gaben also 6,88 Th. Platin mehr nach Einwirkung der Schwefelsäure, als vor derselben. 1,701 Th. des Extracts gaben also 117,03 Th. Platin, und diefs würde 35,79 Th. Harnstoff entsprechen. Dieses beträgt, auf den Harn berechnet, 0,15 p. M. Also auch hier wäre der Fehler so unbedeutend, dafs er auf das Resultat keinen wesentlichen Einflufs hätte, wenn ich diese Differenz auch als einen Fehler anerkennen müfste. Aber in der noch übrigen Menge des Extracts konnte ich noch eine, wenn auch höchst geringe Spur Harnstoff nachweisen. Es ist dieselbe also wenigstens nicht ganz, wahrscheinlich aber gar nicht auf Rechnung der Extractivstoffe zu schreiben.

Hiebei mufs ich noch darauf aufmerksam machen, dafs die hiedurch nachgewiesene Schwierigkeit, mit der man bei Abscheidung des Harnstoffs von den Extractivstoffen des Harns mittelst absoluten Alkohols zu kämpfen hat, einen neuen Grund für die Ungenauigkeit der früheren Methode der Bestimmung des Harnstoffs liefert.

Endlich habe ich noch einen Versuch gemacht mit denjenigen Extractivstoffen, welche aus frischem Harn unmittelbar durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt werden. Ich versetzte 300 Grm. Harn mit einem Ueberschufs desselben, filtrirte den Niederschlag ab und wusch ihn mit Wasser aus. Darauf rührte ich ihn mit Wasser an, und zersetzte ihn mit Schwefelwasserstoffgas. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade eingedampft. Von dem noch feuchten, 1,608 Grm.

wie-

wiegenden Rückstände wurden 0,4125 Grm. und 0,551 Grm. abgewogen. Jene wurden in wenig salzsäurehaltigem Wasser gelöst, und mit Platinchlorid, Alkohol und Aether versetzt. Es fiel nur ein wenig phosphorsaure Kalkerde nieder. In dem geglühten Niederschlage konnte nicht eine Spur Platin entdeckt werden.

Die andere Portion des Extracts (0,551 Grm.) wurde, wie oben, mit Schwefelsäure, Platinchlorid etc. behandelt. Ich erhielt daraus 0,0085 Grm. Platin. Diefes beträgt auf 1000 Th. des Harns 0,083 Th. Platin, und dies würde bei der Berechnung des Harnstoffs einen Fehler von 0,025 p. M. veranlassen. Es ist aber wohl keinem Zweifel unterworfen, daß diese geringe Ammoniakbildung durch die Gegenwart einer Spur Harnsäure zu erklären ist. Denn durch basisch essigsaures Bleioxyd mußte auch harnsaures Bleioxyd sich bilden, welches, nach Bensch¹⁾, in Wasser, Alkohol und Aether ganz unlöslich ist. Wurde das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, so mußte sich eine geringe Spur dadurch frei gewordene Harnsäure in dem Wasser auflösen, welche also auch im Extracte enthalten seyn mußte.

Die übrigen extractartigen Materien des Harns von Harnstoff rein zu erhalten, ist mir bis jetzt nicht gelungen. Ich konnte daher nur versuchen, es möglichst wahrscheinlich zu machen, daß bei Einwirkung der Schwefelsäure auf den Harn bei einer Temperatur, die nur bis 180° C. steigt, der Harnstoff und die Harnsäure allein es sind, welche die Bildung von Ammoniak veranlassen können. Ich benutzte dazu die Thatsache, daß der Harnstoff bei der angegebenen Zersetzung gleiche Atome Kohlensäure und Ammoniak liefert. Bildete ein anderer Stoff aus dem Harn bei dieser Einwirkung nur Kohlensäure oder nur Ammoniak, so konnte das Verhältniß dieser beiden Stoffe nicht das angegebene bleiben. Bildete er

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 54, S. 206.
Poggendorff's Annal. Bd. LXVI.

aber beides, so würde es höchst unwahrscheinlich seyn, daß sie gerade in demselben Verhältniß daraus erzeugt werden sollten, wie aus dem Harnstoff, und nur wenn dieses der Fall wäre, würde das Verhältniß der aus dem Harn mittelst Schwefelsäure erzeugten Menge Ammoniak und Kohlensäure dasselbe bleiben, wie wenn sie aus reinem Harnstoff entstanden wären. Erzeugt sich also durch Schwefelsäure aus dem Harn so viel Ammoniak und Kohlensäure, daß ihr Gewicht im Verhältniß ihrer Atomgewichte steht, so ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß nur der Harnstoff zur Bildung sowohl dieser Kohlensäure, als dieses Ammoniaks beigetragen hat.

Da aber aus dem Obigen hervorgeht, daß auch die Harnsäure Kohlensäure und Ammoniak bei Einwirkung von Schwefelsäure bildet, so mußte entweder diese vor dem Versuche abgeschieden, oder nachgewiesen werden, daß die Kohlensäure und das Ammoniak, welche dadurch aus ihr erzeugt werden, gleichfalls im Verhältniß ihrer Atomgewichte stehen. Ersteres war nicht möglich, da der Harn zu dem Ende mit Salzsäure lange Zeit hätte stehen müssen, während dessen ohne Zweifel schon Harnstoff zersetzt werden, also Kohlensäure entweichen mußte. Um letzteres nachzuweisen, stellte ich mir einen Apparat zusammen, welcher im Wesentlichen eben so construirt war, wie der oben, als ich von der Einwirkung der Schwefelsäure auf reinen Harnstoff sprach, beschriebene. Nur mußte um deswillen eine Aenderung eintreten, weil bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Harnsäure auch Kohlenoxydgas, welches, über glühendes Kupferoxyd geleitet, die Menge der Kohlensäure hätte vermehren müssen, gebildet wird, was bei dem Harnstoff, wie oben erwähnt, nicht der Fall ist. Deshalb schaltete ich an Stelle des mit Kupferoxyd und Chlorcalcium gefüllten Rohrs ein anderes ein, in welchem mit feuchtem Bleisuperoxyd überdeckte Glasscherben enthalten waren, mit welchem ich ein Chlorcalciumrohr verband. Jenes

war zur Aufnahme der Dämpfe von Schwefelsäure und der schweflichten Säure bestimmt.

Ich liefs nun in dem Apparate Schwefelsäure auf Harnsäure auf dieselbe Weise einwirken, auf welche ich, wie oben erwähnt, den Harnstoff durch sie zersetzte. Die Operation war ganz dieselbe wie bei den genannten Versuchen, mit der einzigen Abänderung, welche nothwendig durch die Vertauschung des mit Kupferoxyd gefüllten Rohrs mit einem anderen, das feuchtes Bleisuperoxyd enthielt, bedingt war.

Aus 0,3133 Grm. Harnsäure erhielt ich 0,2125 Grm. Kohlensäure und 0,677 Grm. Platin. Nimmt man an, dafs 1000 Th. Harn durchschnittlich einen Theil Harnsäure enthalten, so würde der Gewichtszuwachs der Kohlensäure und des Platins, welcher wegen der Anwesenheit der Harnsäure zu den aus dem Harnstoff erhaltenen Quantitäten derselben hinzukommen mufs, 0,68 und 2,16 p. M. betragen. Diese Zahlen stehen nicht ganz genau im Verhältnisse der Atomgewichte der Kohlensäure und des Platins, sie weichen aber nur wenig von diesem Verhältnifs ab, und berechnet man die diesen Mengen entsprechenden Quantitäten Harnstoff, so würde die Differenz derselben den Fehler angeben, welcher höchstens bei den beabsichtigten Versuchen durch die Anwesenheit der Harnsäure veranlafst werden würde. Diese Quantitäten Harnstoff betragen aber 0,93 und 0,66 p. M. des angewendeten Harns. Der Fehler würde also 0,27 p. M. betragen, und zwar würde so viel Harnstoff zu viel aus der Menge der Kohlensäure berechnet werden müssen. Wenn man aber an Harnsäure sehr armen Harn zu den Versuchen wählte, so würde dieser Fehler noch bedeutend verringert werden. Ich hielt daher dafür, dafs bei Anwendung solchen Harns die Versuche ein durchaus genügendes Resultat liefern müßten, auch wenn die Harnsäure nicht vorher abgeschieden würde.

Noch habe ich darauf aufmerksam zu machen, dafs

die obiger Menge Platin entsprechende Quantität Stickstoff, nämlich 31,02 Proc. sehr nahe mit der übereinstimmt, welche ich nach dem weiter oben angeführten Versuche erhalten hatte. Dort betrug sie 30,54 Proc.

Außerdem aber, daß nachgewiesen werden mußte, daß die aus dem Harn mittelst Schwefelsäure erzeugte Mengen Ammoniak und Kohlensäure im Verhältniß ihrer Atomgewichte stehen, war es nothwendig zu zeigen, daß derselbe Harn stets dieselbe Menge Kohlensäure und Ammoniak auf die angegebene Weise lieferte. Diefes geschah auf die Weise, daß außer dem Harn, welcher in dem sogleich zu erwähnenden Apparate mit Schwefelsäure erhitzt wurde, noch eine zweite Quantität desselben auf dieselbe Weise in einem Tiegel zersetzt wurde, während die Kohlensäure verloren ging.

Der Apparat, welcher zu den jetzt zu erwähnenden Versuchen diente, war derselbe, welcher bei Zersetzung der Harnsäure durch Schwefelsäure benutzt worden war; nur mußte wegen des Gehalts des Harns an Chlormetallen, aus denen nothwendigerweise Salzsäure bei Einwirkung heißer Schwefelsäure entwickelt werden mußte, vor dem Rohr mit Bleisuperoxyd ein anderes Rohr eingeschaltet werden, welches mit von einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd benetzten Glasscherben gefüllt war.

Als ich mir eben diesen Apparat zusammengestellt hatte, erfuhr ich zufällig, daß Hr. Dr. Ragsky in Gießen sich schon seit dem Sommer vorigen Jahres mit derselben Arbeit beschäftigt, und daß er sie fast vollendet habe. Abgesehen davon, daß ich es bedauert hätte, eine so weit vorgeschrittene Arbeit um deswillen plötzlich abzubrechen, hielt ich dafür, daß es für die Sache selbst sehr vortheilhaft sey, wenn sie von zwei Chemikern, welche durchaus von einander unabhängig sind, gleichzeitig bearbeitet würde. Ich setzte daher meine Arbeit fort. Doch sehe ich mich veranlaßt zu bemerken, daß ich, auch wenn dieselbe etwa früher erscheinen sollte, als

die des Dr. Ragsky, nicht damit beabsichtige, diesem die Priorität des Gedankens, den Harnstoff aus dem durch Schwefelsäure daraus erzeugten Ammoniak zu bestimmen, streitig zu machen. Nur muß ich für mich gleichfalls die Anerkennung vollkommener Unabhängigkeit meiner Arbeit in jedem ihrer Theile in Anspruch nehmen.

Die Versuche geschahen nun auf folgende Weise: Es wurden drei gewogene Quantitäten desselben frisch gelassenen Harns in die Retorte, in einen großen Platiniegel und in ein Becherglas gebracht. Aus der letzteren Quantität wurde mittelst Platinchlorid, absoluten Alkohol und Aether auf die oben angegebene Weise diejenige Menge Platin bestimmt, welche aus dem dadurch gefällten Kalium- und Ammoniumplatinchlorid erhalten werden konnte.

Diejenige Quantität, welche in die Retorte gebracht worden war, wurde eben so in dem neuen Apparate behandelt, wie in dem früher beschriebenen die Auflösung des reinen Harnstoffs. Jedoch gebrauchte ich stets die Vorsicht, zu beobachten, ob nicht beim Zusatz von Schwefelsäure zu dem Harn (wobei er sich natürlich stark erhitzte) eine geringe Gasentwicklung bemerkt werden könnte. Ich habe nie etwas der Art beobachten können. Ferner wurde die schwarze, in Wasser unlösliche Substanz, welche übrigens, außer Kohlenstoff, noch Stickstoff, und wahrscheinlich auch noch Wasserstoff und Sauerstoff enthielt, wenn die Flüssigkeit aus der Retorte gespült wurde, abfiltrirt, das Filtrum ausgewaschen, und die abfiltrirte Flüssigkeit, erst nachdem sie eingedampft worden ist, auf die erwähnte Weise gefällt. Endlich liefs ich die Temperatur der Flüssigkeit, welche durch ein Thermometer regulirt wurde, nur bis 160° oder 170° steigen, wobei der Harnstoff schon vollständig zersetzt wird, während eine Kohlensäurebildung aus den Extractivstoffen des Harns weniger zu fürchten ist als bei höherer Temperatur.

Diejenige Menge Harn endlich, welche in den großen Platintiegel gegossen worden war, wurde mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, und zuerst bei offenem Tiegel über einer höchst kleinen Spiritusflamme erhitzt, bis das Wasser zum größten Theil verdunstet war, ohne daß die Flüssigkeit zum Kochen gekommen wäre. Dann bedeckte ich den Tiegel mit einem Uhrglase, und erhitze ihn so, daß der Inhalt desselben keine höhere Temperatur als 180° C. annehmen konnte. Die Einwirkung der Schwefelsäure war vollendet, wenn sich bei dieser Temperatur aus der Flüssigkeit keine Bläschen mehr entwickelten. Jetzt wurde die Masse mit Wasser verdünnt, und zur Abscheidung der schwarzen kohleähnlichen Substanz filtrirt und diese ausgewaschen. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit wurde aus dem Rückstande das Kali und Ammoniak auf dieselbe Weise gefällt, und das Platin eben so zur Wägung gebracht, wie es oben bei Untersuchung des Harns auf seinen Ammoniak- und Kaligehalt schon beschrieben ist. Zu den Versuchen wurde von drei verschiedenen Personen, jedesmal kurz vor dem Versuche gelassener Morgenharn benutzt. Zwei dieser Personen waren daran gewöhnt viel Wasser zu trinken, daher die starke Verdünnung ihres Harns.

Der unter I angegebene Versuch diente mir zu einer vorläufigen Probe, ob man aus verschiedenen Mengen desselben Harns einigermaßen entsprechende Mengen Platin erhalten könne. Es wurden daher beide Portionen in Tiegeln mit Schwefelsäure behandelt, und das aus dem ursprünglich im Harn enthaltenen Kali und Ammoniak entspringende Platin nicht besonders bestimmt. Bei den übrigen Versuchen habe ich den durch die Anwesenheit der Harnsäure im Harn verursachten Fehler unberücksichtigt gelassen, und habe aus der ganzen Menge der Kohlensäure und des Platins, welche dabei erhalten wurde, die Quantität des Harnstoffs berechnet.

Nach dieser Methode erhielt ich folgende Resultate:

I. Aus 5,831 Grm. Harn erhielt ich 0,2745 Grm. oder 47,08 p. M. Platin, und aus 6,576 Grm. desselben Harns 0,3045 Grm. oder 46,30 p. M. Platin. Der Unterschied ist also 0,78 p. M., der, da das doppelte Atomgewicht des Platins mehr als dreimal gröfser ist, als das einfache des Harnstoffs, auf weniger als ein Drittheil bei Berechnung des Harnstoffs verringert werden würde.

II. Aus 13,793 Grm. Harn erhielt ich 0,139 Grm. Kohlensäure und 0,661 Grm. oder 47,92 p. M. Platin, und aus 6,0165 Grm. desselben Harns 0,3042 Grm. oder 50,56 p. M. Platin. 9,9047 Grm. Harn, unmittelbar mit Platinchlorid gefällt, gaben 0,032 Grm. Platin oder 3,23 p. M. Aus der Kohlensäuremenge werden 0,1905 Grm. oder 13,81 p. M. Harnstoff berechnet; aus dem Platin, nach Abzug der 3,23 p. M. Platin, 13,67 p. M. und 14,47 p. M.

III. 10,7045 Grm. Harn gaben 0,1705 Grm. Kohlensäure und 0,7735 Grm. oder 72,26 p. M. Platin. Die zweite Platinwägung mifsglückte. Aus 14,2727 Grm. erhielt ich 0,0214 Grm. oder 1,50 p. M. Platin. Daraus ist berechnet: 21,83 p. M. und 21,64 p. M. Harnstoff.

IV. 15,958 Grm. Harn gaben 0,1967 Grm. Kohlensäure und 0,9588 Grm. oder 60,09 p. M. Platin. Aus 7,852 Grm. desselben Harns erhielt ich 0,4425 Grm. oder 56,35 p. M. Platin. Bei diesem letzten Versuche war etwas durch einen Zufall verloren gegangen. 13,2983 Grm. desselben, nicht mit Schwefelsäure behandelt, gaben 0,063 Grm. oder 4,74 p. M. Platin. Aus der gefundenen Menge Kohlensäure findet man die Menge des Harnstoffs in diesem Harn gleich 0,2696 Grm. oder 16,89 p. M., aus dem Platin gleich 16,93 und 15,78 p. M.

V. Aus 15,8352 Grm. Harn erhielt ich 0,277 Grm. Kohlensäure und 1,355 Grm. oder 85,57 p. M. Platin. 6,9865 Grm. gaben 0,6007 Grm. oder 85,98 p. M. Platin. Endlich erhielt ich aus 11,8763 Grm. Harn, der nicht mit Schwefelsäure behandelt war, 0,0967 Grm. oder

8,14 p. M. Platin. Hieraus wird berechnet 23,98; 23,68 und 23,80 p. M. Harnstoff.

VI. Aus 13,1785 Grm. Harn erhielt ich 0,2895 Grm. Kohlensäure und 1,308 Grm. oder 99,25 p. M. Platin. 9,3738 Grm. gaben 0,9375 Grm. oder 100,01 p. M. Platin. Endlich erhielt ich aus 15,004 Grm. desselben Harns, der frisch mit Platinchlorid gefällt wurde, 0,1742 Grm. oder 11,61 p. M. Platin. Die Rechnung giebt 30,11 p. M., 26,80 p. M. und 27,03 p. M. Harnstoff. Bei diesem Versuche war offenbar zu viel Kohlensäure gebildet worden.

VII. 8,4485 Grm. Harn gaben 0,1522 Grm. Kohlensäure und 0,762 Grm. oder 90,19 p. M. Platin, und 8,331 Grm. desselben Harns 0,7435 Grm. oder 89,24 p. M. Platin. 11,108 Grm., sogleich nach dem Lassen mit Platinchlorid gefällt, gaben 0,0933 Grm. oder 8,40 p. M. Platin. Die Rechnung giebt 24,69; 25,01 und 24,73 p. M. Harnstoff.

VIII. 9,1262 Grm. Harn gaben 0,0954 Grm. Kohlensäure und 0,469 Grm. oder 51,39 p. M. Platin. Die zweite Platinwägung mißglückte. Aus 22,8155 Grm. desselben, nicht mit Schwefelsäure behandelten Harns erhielt ich 0,085 Grm. oder 3,73 p. M. Platin. 0,1308 Grm. oder 14,33 p. M. ist die Menge des aus der gefundenen Quantität Kohlensäure, und 14,57 p. M. die des aus dem Platin berechneten Harnstoffs.

IX. Aus 7,919 Grm. Harn erhielt ich 0,1537 Grm. Kohlensäure und 0,7215 Grm. oder 91,11 p. M. Platin; aus 8,5062 Grm. dagegen 0,7757 Grm. oder 91,19 p. M. Platin. Endlich gaben 9,924 Grm., frisch mit Platinchlorid gefällt, 0,0365 Grm. oder 3,68 p. M. Platin. Die Rechnung giebt 26,61 p. M.; 26,74 p. M. und 26,76 p. M. Harnstoff.

X. Aus 10,910 Grm. Harn endlich erhielt ich 0,1544 Grm. Kohlensäure, und 0,791 Grm. oder 72,50 p. M. Platin, und aus 9,529 Grm. Harn 0,6926 Grm. oder 72,68 p. M. Platin. Aus 11,9113 Grm. desselben Harns er-

hielt ich endlich, als er im unveränderten Zustande mit Platinchlorid gefällt wurde, 0,1113 Grm. oder 9,34 p. M. Platin. Die Rechnung ergiebt aus der gefundenen Menge Kohlensäure 0,2116 Grm. oder 19,40 p. M. Harnstoff, aus den gefundenen Mengen Platin aber 19,31 p. M. und 19,37 p. M. Harnstoff.

Die Resultate der Versuche stelle ich zur besseren Uebersicht nochmals zusammen. Ich fand:

	II.	III.	IV.	V.	VI.
Aus der Kohlensäure berechnete Menge des Harnstoffs	13,81	21,83	16,89	23,98	30,11
Aus dem Platin berechnete Menge des Harnstoffs	13,67	21,64	16,93	23,68	26,80
Aus dem Platin berechnete Menge des Harnstoffs	14,47	—	15,78	23,80	27,03
	VII.	VIII.	IX.	X.	
Aus der Kohlensäure berechnete Menge des Harnstoffs	24,69	14,33	26,61	19,40	
Aus dem Platin berechnete Menge des Harnstoffs	25,01	14,57	26,74	19,31	
Aus dem Platin berechnete Menge des Harnstoffs	24,73	—	26,76	19,37.	

Die sehr gut übereinstimmenden Resultate dieser Versuche zeigen erstens, daß in demselben Harn durch die Behandlung mit Schwefelsäure stets dieselbe Menge Ammoniak erzeugt wird, und zweitens, daß die daraus erhaltene Menge Kohlensäure zu der des Ammoniaks stets in dem Verhältniß der Atomgewichte dieser beiden Stoffe steht. Nur bei einem Versuche war die Menge der gefundenen Kohlensäure etwas zu groß. Es ist wohl anzunehmen, daß diese einzige Ausnahme durch einen nicht bemerkten Fehler in dem Versuche erklärt werden muß. Es folgt also daraus nicht allein, daß diese Methode den Harnstoff zu bestimmen, mit Sorgfalt angewendet, nicht verschiedene Resultate geben kann, sondern auch, daß nur in *dem* Fall einer der anderen im Harn enthaltenen Stoffe auch bei Einwirkung von Schwefelsäure Ammoniak

bilden könne, wenn er dabei zugleich so viel Kohlensäure bildet, daß beide im Verhältniß ihrer Atomgewichte stehen. Dieser Fall ist sehr unwahrscheinlich. Leider ist es mir aber nicht möglich gewesen, seine Unmöglichkeit zu beweisen. Allein ich habe wenigstens für diejenigen Ertractivstoffe, welche von dem Harnstoff abscheidbar sind, oben nachgewiesen, daß sie nicht, oder, wenn überhaupt, doch so unwesentlich zu der Ammoniakbildung beitragen, die stattfindet, wenn Harn mit Schwefelsäure abgedampft wird, daß durch sie diese Methode der Bestimmung des Harnstoffs nicht unbrauchbar gemacht wird. Ich glaube mit Zuversicht annehmen zu dürfen, daß auch die übrigen, von dem Harnstoff bis jetzt nicht genau abcheidbaren Stoffe auf die angegebene Weise kein Ammoniak bilden, da das Verhältniß der Kohlensäure und des Ammoniaks, welche aus dem Harn durch Schwefelsäure erhalten werden, dasselbe ist, als wenn man reinen Harnstoff damit behandelt. Doch bin ich weit entfernt es für vollkommen bewiesen zu halten. Es ist aber bis jetzt noch nicht möglich, den letzten Zweifel zu heben. Ich glaube aber dennoch, daß diese Methode der Bestimmung des Harnstoffs, an der einen Fehler zu entdecken mir nicht gelungen ist, den bisher bekannten, an denen ich leicht mehrere Fehler nachweisen konnte, für jetzt vorzuziehen ist.

Jetzt habe ich die ganze Methode, deren Theile in dem Obigen nur zerstreut aufzufinden sind, nochmals zusammenzufassen.

Um den Harnstoff nach derselben zu bestimmen, füllt man ein Gläschen, das etwa 25 Grm. Wasser faßt, mit frisch gelassenem Harn, bestreicht seinen Rand an einer Stelle mit Talg, bedeckt es mit einem Deckglase und setzt es auf die Waage, Nachdem sich die Temperatur desselben mit der der umgebenden Luft in's Gleichgewicht gesetzt hat, wägt man. Darauf gießt man, indem man das Gläschen mit einer Zange von der Waage nimmt,

etwa 6 bis 8 Grm. des Harns in ein Becherglas und wägt nun das von Neuem zugedeckte Gläschen wieder. Darauf gießt man auf dieselbe Weise die übrige Menge des Harns in ein zweites Glas und wägt das Glas nochmals.

Die erstere Quantität des Harns versetzt man mit etwa 30 Tropfen Salzsäure und läßt sie 24 Stunden lang an einem kühlen Orte stehen. Dann filtrirt man die Flüssigkeit durch ein sehr kleines Filtrum in einen großen Platintiegel, oder, in Ermanglung desselben, in einen großen Porcellantiegel, wäscht Glas und Filtrum mit möglichst wenig Wasser aus, versetzt das Filtrat mit etwa 6 Grm. Schwefelsäure, und dampft die Flüssigkeit bei offenem Tiegel mittelst einer so schwachen Flamme einer kleinen Spirituslampe, daß sie nicht kocht, so weit ab, bis die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Harnstoff beginnt, welche sich durch Blasenwerfen, nämlich durch Kohlensäureentwicklung, kund giebt. Dann bedeckt man den Tiegel mit einem Uhrglase, und erhitzt ihn so lange mit derselben kleinen Flamme, bis die Gasentwicklung aufhört, und Dämpfe von Schwefelsäure den Tiegel zu füllen beginnen. Man kann, um die Temperatur zu reguliren, ein Thermometer in die Flüssigkeit tauchen. Es darf dieses ohne Gefahr bis 180° steigen. Nachdem die Zersetzung vollendet ist, spritzt man das Uhrglas mit etwas Wasser ab, spült den Inhalt des Tiegels mit diesem Wasser auf ein Filtrum und filtrirt die Flüssigkeit in eine Porcellanschale. Nachdem der Tiegel und das Filtrum vollkommen ausgewaschen sind, dampft man die Flüssigkeit so weit ein, bis fast alles Wasser verdunstet ist, und fast concentrirte Schwefelsäure, die natürlich schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, phosphorsaure Salze und organische Bestandtheile enthält, zurückbleibt. Darauf gießt man auf diesen Rückstand etwa zwanzig Tropfen Salzsäure, eine hinreichende Quantität Platinchlorid, endlich eine Mischung von Aether und Alkohol, wovon vier

Theile einen Theil Aether enthalten, und mischt alles gut durcheinander. Sollte die Flüssigkeit, welche über dem entstandenen Niederschlage steht, entweder farblos oder nur blafsgelb gefärbt seyn, so hat man zu fürchten, daß noch nicht alles Kali und Ammoniak als Platinsalz gefällt ist, und daß sie der Niederschlag an Schwefelsäure gebunden enthält. Man braucht dann nur noch etwas Platinchlorid hinzuzufügen, wodurch selbst die niedergeschlagenen schwefelsauren Salze von Kali und Ammoniak in die entsprechenden Platinverbindungen umgewandelt werden. Nach 8 bis 10 Stunden filtrirt man den so erhaltenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit ätherhaltigem Alkohol aus, trocknet ihn gelinde und glüht ihn in einem gut zugedeckten gewogenen Platintiegel, nachdem er in das Filtrum eingehüllt worden ist, so lange, bis aller Salmiak sowohl, wie das Chlor, aus dem Platinchlorid verjagt ist. Darauf öffnet man den glühenden Tiegel und verbrennt das Filtrum, so weit es möglich ist, läßt ihn erkalten und übergießt seinen Inhalt mit kochender verdünnter Salzsäure, filtrirt die Flüssigkeit ab, und wiederholt dies so lange, bis die vom Filtrum abtropfende Flüssigkeit, auf Platinblech verdunstet, keinen Rückstand läßt. Jetzt wird das Filtrum und der Tiegel bei gelinder Wärme getrocknet, jenes in diesem verbrannt und der Tiegel gewogen. Nach Abzug der Asche des Filtrums erhält man auf diese Weise die Menge des Platins, welche der Menge des Kalis, Ammoniaks und Harnstoffs im Harn entspricht.

Diejenige Quantität Harn, welche in ein Becherglas eingewogen worden ist, wird sogleich mit Platinchlorid, dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols und dem einfachen Volumen Aether versetzt, der erhaltene Niederschlag nach 8 bis 10 Stunden abfiltrirt und in einem gut bedeckten gewogenen Platintiegel so lange geglüht, bis weder Salmiak noch Chlor ferner entweichen. Darauf wäscht man die geglühte Masse mit kochender ver-

dünnter Salzsäure auf dieselbe Weise aus, wie ich es oben beschrieben habe. Das Filtrum, von welchem die Waschlüssigkeit abfließt, wird, nachdem es getrocknet ist, in dem Platintiegel verbrannt und dieser gewogen. Man erhält dadurch das Gewicht derjenigen Menge Platin, welche dem Kali- und Ammoniakgehalt des Harns entspricht. Die Differenz der auf 100 Th. Harn berechneten, nach den beiden Versuchen gefundenen Platinsmengen giebt also diejenige Menge Platin an, welche der in 100 Th. Harn enthaltenen Quantität Harnstoff entspricht. Aus einem Atom Harnstoff ($C^2H^4N^2O^2$) erhält man zwei Atome Platin. Der Versuch ist also beendet, wenn es nur darauf ankommt den Harnstoff zu bestimmen.

Auf eine einfache Weise läßt sich aber zugleich die Quantität des Ammoniaks und des Kalis in dem Harn bestimmen. Man hat nur die Flüssigkeit, welche von dem in dem zweiten Versuche erhaltenen Platin abfiltrirt ist, und welche die ganze Menge des im Harn vorhandenen Kalis enthält, einzudampfen, mit Platinchlorid und Alkohol zu fällen, und das in dem Niederschlage enthaltene Platin auf dieselbe Weise zu bestimmen, wie es oben weitläufig auseinandergesetzt ist. Aus dieser Menge Platin läßt sich unmittelbar die des Kalis berechnen. Aus der Differenz derselben und derjenigen Quantität, welche dem im Harn enthaltenen Kali und Ammoniak entspricht, kann die Menge des letzteren durch Rechnung gefunden werden. Man bestimmt sonach nach dieser Methode durch die Wägungen von drei auf verschiedene Weise erhaltenen Mengen Platin die Quantitäten dreier verschiedener Stoffe im Harn, des Harnstoffs, des Kalis und des Ammoniaks.

Wenn es bei einer Bestimmung des Harnstoffs nicht auf eine vollkommene Genauigkeit ankommt, so kann die obige Methode sehr abgekürzt werden. Wie ich oben schon nachgewiesen habe, bildet die Harnsäure,

wenn sie mit Schwefelsäure erhitzt wird, stets ziemlich genau dieselbe Menge Ammoniak. Da nun der Gehalt des Harns an dieser Säure sehr gering ist, und also auch im Verhältniß zu der Menge des Harns betrachtet nur sehr wenig variirt, so kann man die Abscheidung derselben aus dem Harn, ehe er mit Schwefelsäure behandelt wird, füglich unterlassen. Der Fehler, welcher dadurch entsteht, beträgt, wenn man den durchschnittlichen Gehalt des Harns an Harnsäure zu 1,0 p. M. annimmt, noch nicht 0,7 p. M. Man kann ihn aber dadurch noch geringer machen, daß man durch Schätzung nach einem qualitativen Versuche die ungefähre Menge der Harnsäure in dem untersuchten Harn bestimmt, und danach 0,4 bis 0,8 von der in 1000 Th. Harn gefundenen Harnstoffmenge abzieht.

Auch kann man den Rückstand nach der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Harn, anstatt ihn zu verdünnen und zu filtriren, sogleich mit Platinchlorid und ätherhaltigem Alkohol fällen, da die durch jene Filtration abscheidbaren Stoffe entweder vollständig verbrennen, oder doch die geringe Menge Asche, welche sie bilden könnten, durch das nachherige Auswaschen mit kochender verdünnter Salzsäure entfernt werden würde. Man hat sich dann nur zu hüten den Niederschlag, wenn er gegläht werden soll, sogleich stark zu erhitzen; denn durch die dadurch erzeugten Gase könnte leicht eine kleine Menge Platin mechanisch mit fortgerissen werden, während dieser Verlust nicht zu befürchten ist, wenn man den Tiegel, welcher den Niederschlag enthält, zuerst schwach und erst allmählig immer stärker erhitzt.

Diejenige Correction aber, welche durch den Gehalt des Harns an Kali und Ammoniak nothwendig gemacht wird, kann man nicht fortlassen, ohne einen bedeutenden Fehler zu verursachen. Aus den obigen zahlreichen Versuchen geht hervor, daß die dem im frischen Harn enthaltenen, Kali und Ammoniak entsprechenden

Mengen Platin sehr variiren können. Ich erhielt zwischen 1,5 und 11,6 p. M. Platin. Wollte man dies ganz vernachlässigen, so würde man also einen Fehler machen, der zwischen 0,5 und 3,5 p. M. schwankte. Man könnte ihn freilich dadurch verringern, daß man in jedem Falle 2 p. M. von der gefundenen Menge Harnstoff in Abzug brächte; allein dessen ungeachtet würde er sich hienach doch noch immer auf 1,5 p. M. belaufen können. Es wäre also nur dann diese Correction zu vernachlässigen, wenn es auf einen so großen Fehler nicht ankommt.

Wenn nun auch aus meinen Versuchen hervorgehen möchte, daß die angegebene Methode, den Harnstoff zu bestimmen, für den normalen Harn für jetzt durchaus brauchbar ist, und zu genaueren Resultaten führt, als jede andere bisher angewandte Methode, so müßte doch für den Harn von Kranken, welcher aufsergewöhnliche Bestandtheile, namentlich die Bestandtheile des Blutes oder der Galle oder Zucker enthält, ihre Anwendbarkeit noch besonders nachgewiesen werden. Ich behalte mir dies für eine spätere Arbeit vor. Bis jetzt habe ich nur diabetischen Harn nach dieser Methode untersucht.

Es stand zu erwarten, daß der in demselben enthaltene anomale Stoff, der Zucker, welcher keinen Stickstoff enthält, also auf keine Weise zu Ammoniakkbildung Anlaß geben kann, die Bestimmung des Harnstoffs durch die Wägung des Platins wohl gestattete, aber veranlassen würde, daß die aus der Quantität der erzeugten Kohlensäure berechnete Menge Harnstoff zu groß ausfiele, da aus ihm, durch Einwirkung der Schwefelsäure, schon unter 100° Kohlensäure erzeugt wird. Dies wird durch die folgenden Versuche vollkommen bestätigt.

Aus 9,0132 Grm. dieses Harns erhielt ich 0,1083 Grm. Kohlensäure und 0,237 Grm. oder 26,27 p. M. Platin, ferner aus 10,6565 Grm. Harn 0,271 Grm. oder

25,43 p. M. Platin. Aus der gefundenen Menge Kohlensäure würden durch Rechnung 0,1485 Grm. oder 16,47 p. M. Harnstoff gefunden werden. Die gefundenen Mengen Platin dagegen entsprechen selbst bei Vernachlässigung des abzurechnenden, von dem Kali und Ammoniak im Harn herzuleitenden Platins, dessen Menge jedoch nur gering war, und dessen Bestimmung durch einen Zufall verunglückte, nur 8,04 und 7,78 p. M. Harnstoff. Diese beiden Zahlen weichen von der obigen, aus der gefundenen Quantität Kohlensäure berechneten außerordentlich ab, stimmen aber sehr gut mit einander überein, und ich zweifle daher nicht, daß auch der im diabetischen Harne enthaltene Harnstoff nach der angegebenen Methode seiner Menge nach bestimmt werden kann.

XI. Einfache Methode die geringsten Mengen von schweflichter Säure nachzuweisen; **von W. Heintz.**

Schon von Pelletier dem Älteren ¹⁾ ist ein ziemlich empfindliches Reagens für schweflichte Säure angegeben worden. Auf diese lange Zeit hindurch beinahe vergessene Methode hat im Jahre 1835 Girardin ²⁾ von Neuem die Aufmerksamkeit der Chemiker gelenkt. In der That ist sie sehr anwendbar, wenn es nicht darauf ankommt die geringsten Spuren dieser Säure zu entdecken. Sie beruht bekanntlich auf der Einwirkung von Zinnchlorür auf dieselbe. Wenn nämlich Zinnchlorür in Krystallen zu der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten zu untersuchenden Flüssigkeit, oder in dieser Säure aufgelöstes

1) *Annales de chimie*, T. XII, p. 231. (1792.)

2) *Journal für practische Chemie*, Bd. 6, S. 81. (1835.)

löstes Zinnchlorür zu der unvermischten Flüssigkeit hinzugefügt wird, so wird nach einiger Zeit die Flüssigkeit gelb, trübt sich, und der sich daraus bildende gelbe Niederschlag nimmt allmählig eine braune Farbe an, wenn schweflichte Säure in derselben enthalten war. Wenn aber nur äußerst geringe Spuren derselben aufgefunden werden sollen, so reicht diese Methode durchaus nicht aus; sie giebt dann gar kein Resultat. Deshalb haben Fordos und Gélis ¹⁾ eine andere empfohlen, welche in der That viel geringere Mengen schweflichter Säure nachweist. Sie wendeten sie hauptsächlich bei Untersuchung der Reinheit der Salzsäure an. Die Säure wird, nach ihnen, auf Zink gegossen, und das sich entwickelnde Wasserstoffgas durch eine Lösung eines Bleisalzes (sie wendeten basisch essigsaures Bleioxyd an) geleitet. Durch das aus der schweflichten Säure sich bildende Schwefelwasserstoffgas wird aus der Bleioxydlösung Schwefelblei niedergeschlagen. Es ist klar, daß man diese Methode nicht bloß bei Untersuchung der Salzsäure, sondern ziemlich in jedem Falle anwenden kann, wo die Abwesenheit des Schwefelwasserstoffs erwiesen ist. Man hat nur die zu untersuchende Substanz mit Salzsäure zu versetzen, und diese Flüssigkeit auf Zink einwirken zu lassen.

So empfindlich diese Methode auch ist, so hat sie doch viele Unbequemlichkeiten. Zuerst ist stets ein eigener, wenn auch einfacher Gasentwicklungsapparat dazu nöthig, dann aber muß die größte Sorgfalt darauf verwendet werden, daß das Zink frei von Schwefel ist.

Ich bin zu einer einfacheren, eben so empfindlichen Methode geführt worden, welche eigentlich die von Pelletier zuerst angegebene ist. Neu ist nur das Mittel, wodurch ich die Reaction sichtbarer mache. Ich verfare wie folgt:

Die zu untersuchende Flüssigkeit, oder die in Wasser oder Salzsäure aufgelöste Substanz wird mit einer

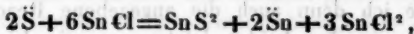
1) *Journal de pharm. et de chimie*, III, p. 109.

Auflösung von Zinnchlorür in verdünnter Salzsäure versetzt und bis zum anfangenden Kochen erhitzt. Dadurch geschieht diejenige Zersetzung, welche die Fällung von Schwefelzinn verursachen würde, wenn schweflichte Säure in nur einigermaßen größerer Menge vorhanden wäre. Wird diese Menge aber bis auf einen gewissen Grad verringert, so fällt Schwefelzinn nicht nieder, die Flüssigkeit riecht aber nach Schwefelwasserstoffgas, und färbt sich unmerklich gelb, ohne sich zu trüben. Jener Geruch würde also schon eine geringere Menge von schweflichter Säure anzeigen, als nöthig ist, um die Fällung von Schwefelzinn zu veranlassen. Da sein Geruch aber, wenn nur höchst geringe Spuren dieser Säure vorhanden waren, durch die Dämpfe der Salzsäure verdeckt werden könnte, so kann man die Gegenwart des daraus gebildeten Schwefelwasserstoffs leicht dadurch sichtbar machen, daß man einige Tropfen einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zu der erkalteten Flüssigkeit hinzusetzt. Es fällt sogleich Schwefelkupfer nieder, das seiner intensiven Farbe wegen die Gegenwart auch der geringsten Mengen von Schwefelwasserstoff, also in diesem Falle auch von schweflichter Säure nachweist. Statt einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd kann man auch eine Lösung von Chlorwismuth in Salzsäure anwenden. Essigsäures Bleioxyd aber ist zu diesem Zweck nicht brauchbar. Man erhält dadurch nicht einen schwarzen, sondern einen weißen Niederschlag, welcher aus Chlorblei besteht.

Die Reaction ist nicht eben so sicher, wenn man die mit Zinnchlorür versetzte Flüssigkeit zuerst mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzen und sie dann erst erwärmen wollte. Denn in diesem Falle wirkt das Zinnchlorür zuerst auf das Kupferoxyd reducirend. Hat man also mehr Kupferoxydlösung zu der Flüssigkeit hinzugesetzt, als mittelst des angewendeten Zinnchlorürs in Kupferoxydulsalz verwandelt werden kann, so bleibt von

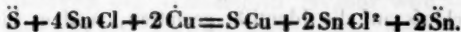
diesem nichts übrig, um die schweflichte Säure in Schwefelwasserstoff zu verwandeln. Freilich in dem Falle, wenn man für einen Ueberschufs an Zinnchlorür gesorgt hat, erhält man auch auf diesem Wege eine Reaction, indem nämlich zuerst das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirt, dann durch den Ueberschufs von Zinnchlorür die schweflichte Säure in Schwefelwasserstoff umgewandelt wird, welches die Fällung von Kupfersulphür veranlaßt.

Den Vorgang bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf schweflichte Säure und von einer Kupferoxydlösung auf die dadurch erhaltene Flüssigkeit kann man sich durch folgende Formeln versinnlichen:



und: $\text{Sn S}^2 + 2\text{Cu} = \text{Sn} + 2\text{Cu S}.$

Wenn man die Reaction, welche bei gleichzeitiger Einwirkung von schweflichter Säure, Zinnchlorür, und Kupfersolution auf einander stattfindet, durch eine Formel darstellen wollte, so würde sie folgende seyn:



XII. *Bemerkungen über das sogenannte Ozon; von N. W. Fischer.*

In meiner Beurtheilung der Schönbein'schen Schrift: „Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege“ (Berliner Jahrbücher für wissensch. Kritik. Decemberheft 1844), habe ich neben der Prüfung des Versuchs des Verfassers und der von demselben daraus gezogenen Schlüsse eigene Versuche angegeben, die zu einem ganz entgegengesetzten Resultat führen, als der Verf. aufgestellt hatte. Ich schloß daher meinen Bericht mit den Worten:

„dafs die Entdeckung des Ozons als Bestandtheil des Stickstoffs aller und jeder Begründung ermangelt.“ In-
dem ich nämlich nachgewiesen zu haben glaubte, dafs
die riechende Substanz, ungeachtet der gleichen Wirkung
auf Platin und Jodkaliumkleister, dennoch verschiedener
Natur sey, je nachdem sie durch elektrische Entladung,
oder durch galvanische Wasserzersetzung, oder durch
Oxydation des Phosphors an der Luft erzeugt worden
ist. Im ersten Fall, und, wie ich glaube, unabhängig vom
Geruch, rührt diese Wirkung von der erzeugten Salpeter-
oder salpetrigen Säure, im zweiten von dem gebildeten
Wasserstoffsuperoxyd, und im dritten von einer erzeug-
ten Säure des Phosphors her.

Wie ich denn auch die angegebene Reaction auf
Platin etc. in den beiden letzten, so wie den Geruch
bei elektrischer Entladung beim Ausschluss des Stickstoffs
in reiner Sauerstoffluft dargethan habe. Aus dem sehr
ähnlichen oder gleichen Geruch, den diese Materie bei
diesen verschiedenen Darstellungsarten haben soll — ich
selbst habe ihn verschieden gefunden — konnte ich kei-
nen Schluss auf die Identität gestatten, weil es mehrere
Körper giebt, welche, bei verschiedener Natur, einen
ähnlichen Geruch haben.

Endlich zeigte ich an, dafs es, nach meinen Versu-
chen, die ich für das Erdmann'sche Journal für pract.
Chemie bestimmt hatte (Juliheft d. J.), mehrere gas- und
dunstförmige Körper giebt, die dieselbe polarisirende Wir-
kung auf Platin, und eine noch gröfsere Anzahl ver-
schiedener Körper, welche dieselbe Reaction, wie das
sogenannte Ozon, auf Jodkaliumpapier ausüben. Seit
der Veröffentlichung dieser Kritik und des kleinen Auf-
satzes in Erdm. Journ. haben verschiedene Zeitschriften,
Compt. rendu, l'Institut, Froriep's Notizen, ja selbst
die Augsb. Allg. Zeit., von einer Arbeit Marignac's
berichtet, nach welcher der Stickstoff keinen Antheil an
der Erzeugung des Ozons hat. Auch Schönbein er-

klärt dasselbe in einer Notiz, welche er gegen meine Angaben über das Jodkalium in Erdm. Journal, wenn ich nicht irre, in's Märzheft, eintücken liefs. Wenn weder in dieser, noch in dem so eben erschienenen Aufsatz von Schönbein: »Ueber die Natur des Ozons«, in diesen Annalen, Bd. 65, S. 69, noch in einem über denselben Gegenstand von Williamson (Annalen der Chemie und Pharm., April) meiner Beurtheilung erwähnt wird, so ist vielleicht die geringe Verbreitung und späte Versendung der Berliner Jahrbücher der Grund davon, so dafs selbst Schönbein sie am 20. März, von welchem Tage sein letzter Aufsatz datirt ist (»am grünen Donnerstag«), noch nicht hatte.

Natürlich kann mir aber das ganz gleich seyn, nachdem das Resultat meiner Untersuchung, dafs im Stickstoff kein Ozon enthalten sey, von verschiedenen Seiten bestätigt worden ist. Eben so kann es mir gleich seyn, wenn irgend eine bekannte oder unbekannte Verbindung nunmehr mit dem Namen Ozon benannt wird, so wie, wenn eine solche Verbindung zwar übereinstimmend als ein Hyperoxyd des Wasserstoffs erkannt wird — welches, nach Williamson, entsprechend meinen Angaben, nur durch das Elektrolysiren des Wassers, nicht aber auch bei der Oxydation des Phosphors an der Luft erzeugt wird, — es nicht das längst bekannte von Thénard entdeckte, sondern ein neues verschiedenes seyn soll.

Hingegen sehe ich mich veranlaßt, gegen Angaben, die diese Aufsätze enthalten, und die im Widerspruch mit den meinigen stehen, folgende Bemerkungen hier mitzutheilen.

Ich hatte in meiner Beurtheilung behauptet, dafs bei der Elektrolyse des Wassers das (bekannte) Wasserstoffsperoxyd mit dem Sauerstoff sich entwickle, dafs die Luft einen eigenthümlichen Geruch besitze — den ich bei der geringen Menge des zersetzten Wassers auch mit schwach bezeichnete, — dafs diese Luft Platin negativ

polarisire und auf Jodkalium zersetzend einwirke. Zum Beweise, daß diese Wirkungen des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds seyen, hatte ich dieses aus Bariumsuperoxyd und Fluorkieselwasserstoffsäure unmittelbar und im verdünnten Zustande dargestellt, und auch von diesem den schwachen Geruch und die Reaction auf Platin und Jodkalium wahrgenommen. Dabei führte ich auch die Stelle aus Schönbein's Schrift an, nach welcher auch er anfangs der Ansicht war, das Ozon sey Wasserstoffsuperoxyd, welche Ansicht er jedoch bald verwarf, weil dieses Superoxyd ohne Geruch, nicht flüchtig und das Platin positiv polarisirend sey, was ich durch die angeführten Versuche als unrichtig nachgewiesen habe. In dem angeführten neuesten Aufsatz von Schönbein wird wieder diese dreifache Verschiedenheit in Hinsicht des Geruchs etc. als Beweis aufgestellt, daß das Ozon zwar Wasserstoffsuperoxyd, doch nicht das von Thénard dargestellte sey. Auch Williamson, der durch seine gründliche Untersuchung es außer allen Zweifel gesetzt hat, daß die bei der Elektrolyse des Wassers erzeugte riechende Materie Wasserstoffhyperoxyd sey, führt als Beweis der Verschiedenheit desselben von dem Thénard'schen an, daß das letzte ohne Geruch und nicht flüchtig sey.

Ohne irgend ein Gewicht auf meine Wahrnehmung eines schwachen Geruchs bei dem letzteren im verdünnten Zustand zu legen, und mich über die widersprechenden Angaben über den Geruch auf das a. a. O. aufgestellte berufend, glaube ich es außer allen Zweifel gesetzt zu haben, daß das dargestellte Präparat flüchtig ist, d. h. mit dem Wasser verdunstet, indem ich zu wiederholtenmalen die bestimmte Reaction wahrgenommen habe, wenn Platin und Reagenspapier in der Atmosphäre über dem flüssigen Hyperoxyd gehalten worden sind.

Eben so muß ich mit Bestimmtheit behaupten, daß das Platin in dieser Atmosphäre negativ polarisirt wird. Wenn Schönbein und, wie er anführt, auch Becque-

rel das Platin positiv polarisirt erhalten haben, so kann es vielleicht davon herrühren, daß entweder das Hyperoxyd noch freie Säure, mittelst welcher es dargestellt worden ist, und zwar von der Art enthielt, welche ebenfalls verdunstet und das Platin positiv polarisirt, oder daß das Metall nicht bloß in der Atmosphäre gehalten, sondern auch von der Flüssigkeit benetzt wurde. Ich glaube gewiß, daß Jeder, welcher den Versuch mit frisch bereitetem Superoxyd wiederholt, meine Angabe über das negative Polarisiren bestätigen wird. Diesem nach würde nur noch der Geruch als die einzige Verschiedenheit der beiden Hyperoxyde übrig bleiben. Doch nein, es giebt noch einen wichtigen Unterschied, das Verhalten zum Wasser. Das Thénard'sche verbindet sich sogleich bei der Darstellung mit Wasser, und kann sogar nur bis auf einen bestimmten Punkt davon getrennt werden, während das galvanische luftförmig ist und nur sehr wenig vom Wasser absorbirt wird. Aber sollten nicht desungeachtet beide als identisch betrachtet, und die Verschiedenheit von der verschiedenen Darstellungsart abgeleitet werden können? Bei dem einen Verfahren wird es unter (viel) Wasser und ganz allmählig gebildet, so daß das in jedem Zeitmoment gebildete sich *in statu nascente* mit dem Wasser verbindet. Bei dem zweiten Verfahren hingegen wird es ununterbrochen mit dem sich entwickelnden Sauerstoff erzeugt, mit dem es gleichsam eine luftförmige Verbindung eingeht, die das Wasser nur schwer zu trennen vermag. Daß der letztere Geruch hat, der dem mit Wasser verbundenen fehlt, ist nicht so auffallend, um sie dadurch als wesentlich verschieden zu bezeichnen. Ein gleiches Verhalten zeigt die phosphorige Säure in ihrem luftförmigen und im Wasser gelösten Zustande, und dürfte wohl noch bei einem oder dem andern Körper zu finden seyn.

Breslau, den 10. Juli 1845.

XIII. *Bemerkungen zu Hrn. Schönbein's Beleuchtung meiner Meinung, betreffend das Ozon; von N. W. Fischer.*

Endlich hat Hr. S. meine Kritik seiner Schrift: »*Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege*«, in den Berliner Jahrbüchern für wissenschaftliche Kritik zu Gesicht bekommen, und seinen Aerger darüber in einem Aufsatz: »*Beleuchtung der Meinung etc.*«, in diesen Annalen, Bd. 65, S. 190, ausgesprochen. Ob es ein bloßer Zufall ist, daß in dieser, vom 15. April datirten »*Beleuchtung*« die Quelle nicht angegeben ist, wo ich diese Meinung aufgestellt habe, kann ich freilich nicht wissen.

Gewiß wird es Jedem unangenehm berühren, dem die geglaubte Entdeckung als ein Irrthum nachgewiesen wird; aber der wissenschaftlich gebildete Mann wird seinen Verdrufs über den Verlust des Ruhmes, eine so wichtige Entdeckung gemacht zu haben, wie die des Ozons zu seyn schien, nicht durch Schmähreden gegen Den äußern, welcher den Irrthum aufgedeckt hat, wie diese Beleuchtung solche gegen mich enthält. Indem ich hier die Behauptungen des Hrn. S. über Einzelnes meiner Beurtheilung zu berichtigen veranlaßt bin, werde ich von allen jenen Anzüglichkeiten ganz absehen. Sowohl weil es meiner Natur entgegen ist, mich solcher Waffen zu bedienen, als auch aus Achtung für diese der Wissenschaft gewidmeten Zeitschrift.

Vor allen Dingen bemerkt Hr. S., daß ich mich eines mit jodsaurem Kali verunreinigten Jodkaliums bedient habe. »Denn er selbst giebt an«, heist es wörtlich, »daß die verschiedensten, mit Wasser verdünnten Säuren seine mit Jodkalium getränkten Papierstreifen ge-

bräunt oder seinen Jodkaliumkleister gebläut hatten. Nun weiß jeder Chemiker, oder soll es wenigstens wissen, daß mit Wasser gehörig verdünnte Schwefelsäure, Phosphorsäure etc., organische Säuren etc. kein Jod aus dem Jodkalium ausscheiden, falls dieses rein ist, d. h. kein jodsaures Kali enthält. Alle Schlüsse, welche Hr. F. aus den mit (unreinem) seinem Jodkalium erhaltenen Resultaten gezogen hat, sind daher falsch etc.“

Hr. S. ist von der fixen Idee eines unreinen Jodkaliums so geblendet, daß er den wesentlichen Unterschied übersehen hat, den ich in Hinsicht der Wirkung wässriger Säuren auf *Jodkaliumpapier* und *Jodkaliumlösung* aufgestellt habe. Die Stelle, worauf sich dieses Raisonement von S. bezieht, ist nicht in der Kritik, sondern in dem Aufsatz: Ueber das Vermögen mehrerer gas- und dunstförmiger Körper etc. (Erdm. Journ. f. pract. Chemie, Bd. 34, S. 186) enthalten, und lautet: „Außer diesen gas- und dunstförmigen Substanzen bewirken alle flüssigen (wässrigen) Säuren, wie Schwefel-, Phosphor-etc., Essig-, Weinsäure, ja selbst die Blausäure, sofort die blaue Färbung des *Papiers*, während alle, mit Ausnahme der Schwefelsäure (d. h. wenn sie nicht zu sehr verdünnt ist), mit *Jodkaliumlösung* vermischt, wie natürlich, keine (wahrnehmbare) Zersetzung des Salzes, und folglich keine Färbung hervorbringen.“ Und als Grund dieses scheinbaren Widerspruchs gab ich an, daß beim Benetzen des Papiers mit einer wässrigen Säure der *Sauerstoff der Luft* mitwirke. Hr. S. eifert ferner gegen meine Behauptung, sein chemisches Ozon auch mit Sauerstoffluft erhalten zu haben, da weder er noch Maignac es auf diese Art erhalten konnte. Aber ich war weit entfernt zu behaupten, sein chemisches Ozon dargestellt zu haben, wohl aber habe ich behauptet, und Jeder, der den Versuch macht, wird es bestätigen, daß das negative Polarisiren von Platin und das Färben des Jodkaliumpapiers eben so in der Atmosphäre stattfindet,

welche durch Einwirkung von reiner Sauerstoffluft auf Phosphor, wie in der durch Einwirkung der atmosphärischen Luft gebildet worden ist, — nur mit dem aufgestellten Unterschied, daß bei Anwendung von Sauerstoff diese Wirkung später erfolgt und eine höhere Temperatur erfordert¹⁾). Aufser dem angegebenen — über das Jodkalium und der Sauerstoffatmosphäre — giebt es noch, meint Hr. S., „einen *Haufen* Thatfachen, die größtentheils in dem von Hrn. F. beurtheilten Werkchen verzeichnet sind, und welche es ganz unbegreiflich machen, wie Derselbe zu dem unglücklichen Schlusse kommen konnte, daß mein chemisches Ozon dampfförmige phosphorige Säure sey.“ Zu diesem Haufen von Thatfachen gehört: daß die phosphorige Säure leicht löslich im Wasser ist, während das sogenannte Ozon Wochen lang in verschlossenen Gefäßen mit Wasser in Berührung den Geruch behält; daß eine geringe Menge Wasser, durch welches Ozon geleitet wurde, das Lackmuspapier nicht röthet (?); daß das Ozon ebenfalls Lackmus nicht röthet, aber mit großer Energie die Pflanzenfarben zerstört. (Bei dieser Gelegenheit bemerkt Hr. S., daß ich diese Bleichkraft in meiner Kritik nicht berührt habe, und fügt hinzu: „es mochte Demselben für seine Hypothese etwas unbequem seyn, und es war so leicht sich zu überzeugen, daß die phosphorige Säure keine organischen Stoffe zu zerstören vermöge).“ Ferner gehört zu diesen Thatfachen, daß das Ozon Jod in Jodsäure und Jodkalium in jodsaures Kali verwandelt, ohne daß eine Spur irgend einer Phosphorsäure in das Salz eingehe. Endlich: wie könnte phosphorige Säure Silber oxy-

1) Man sieht den eigentlichen Grund nicht ein, warum dieses sogenannte Ozon, nachdem es nunmehr gewiß ist, daß der Stickstoff keinen Antheil an seiner Erzeugung hat, und es nichts anderes als ein Hyperoxyd des Wasserstoffs ist, nicht eben so gut durch Einwirkung der (wasserhaltigen) Sauerstoffluft, wie der der atmosphärischen Luft auf Phosphor gebildet werden könne.

diren, ohne irgend eine Spur Phosphor in der Verbindung aufzufinden, wie Marignac dargethan.

Dagegen muß zunächst bemerkt werden, daß ich streng nur angegeben habe, die bezeichnete Wirkung der Phosphoratosphäre sey die *einer Säure* des Phosphors, hinzufügend, daß sie entweder phosphorige oder unterphosphorige seyn könne, welche aber unter den obwaltenden Umständen nicht, wie gewöhnlich, in flüssigem, sondern in gasförmigem Zustand dargestellt werde, wodurch sie natürlich anders als die gewöhnliche auf bestimmte Körper wirken werde. (In einer Anmerkung äußerte ich noch, daß man auch annehmen könne, es werde unter diesen Umständen eine Stickoxydphosphorsäure — ähnlich wie eine solche Schwefelsäure — gebildet werden. Diese Anmerkung wurde jedoch von dem Abschreiber meiner Schrift übersehen, und als ich sie, nachdem ich es erfuhr, abschriftlich an Hrn. Prof. Dove in Berlin für die Redaction der Jahrbücher zusandte, war es schon zu spät, da meine Beurtheilung bereits gedruckt war.) Von welchem Einfluß übrigens die verschiedenen Umstände, unter welchen das Oxydiren des Phosphors bei niedriger Temperatur erfolgt, auf die Natur des Productes ist, geht auch aus einem Versuche von Williamson hervor (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 54, S. 131 u. f.), nach welchem unter den obwaltenden Umständen nur Phosphorsäure erzeugt worden ist, da bei gewöhnlicher Einwirkung der Luft neben dieser *zugleich* phosphorige, ja unter besonderen Umständen, wie ich bei einer anderen Gelegenheit darthun werde, sogar *nur* phosphorige Säure gebildet wird. Wenn ich nun auch mit dem Angegebenen alle sonstigen Verschiedenheiten in dem Verhalten der Phosphoratosphäre und den gewöhnlich dargestellten Säuren des Phosphors zu erklären vermag, so müßte ich dennoch eingestehen, daß unter den obwaltenden Umständen neben der Sauerstoffverbindung des Phosphors noch eine ganz andere Sub-

stanz erzeugt werde, wenn diese Phosphoratosphäre wirklich Jod in Jodsäure, Jodkalium in jodsaures Kali und Silber in Oxyd zu verwandeln im Stande wäre, ohne daß diese Producte Phosphor enthielten, woran ich aber vorläufig noch zu zweifeln mir erlaube.

Der Grund, warum ich in der Beurtheilung nichts vom Bleichen der Pflanzenfarben erwähnt habe, ist nicht der von S. mir untergelegte, sondern folgender: Hr. S. sagt ausdrücklich in der beurtheilten Schrift (S. 94): »Enthält die Luft oder irgend eine andere Gasart so wenig freies Ozon, daß die Gegenwart desselben weder durch das Galvanometer, noch auch durch den Geruch mehr angezeigt wird, so bläut sie dennoch merklich mein Probepapier.« Und führt als Beweis für die Empfindlichkeit desselben einen Versuch an, nach welchem dieses Papier in einer kleinen Flasche mit atmosphärischer Luft, worin ein Stückchen Phosphor bei 15° sich befindet, schon nach wenigen Minuten sich zu bläuen anfängt, »in welchem Falle die Menge des freien Ozons noch so außerordentlich klein ist, daß es durch kein anderes Mittel dargethan werden könnte.« Es war daher natürlich, daß ich über das Bleichen keine sorgfältigeren Versuche anzustellen brauchte, und die Resultate aus den wenigen darüber angestellten, welche den Angaben von der Bleichkraft der Phosphoratosphäre nicht entsprechen, mit Stillschweigen überging. Ich hatte nämlich bei diesen Versuchen nur das Röthen, aber nicht das Bleichen des Lackmuspapiers wahrgenommen, glaubte aber in sofern darin keinen Widerspruch mit den Angaben von Hrn. S. annehmen zu können, weil ich meine Versuche, wie angegeben, nur in kleinen Flaschen, S. aber in großen Ballons angestellt hat. Wie ich dann in der Folge bei den Versuchen über das Leuchten des Phosphors in der That ein solches Bleichen wahrgenommen habe, wenn der Versuch unter günstigen Umständen in einer großen Flasche angestellt worden war, worüber

an einem anderen Ort das Nähere angegeben werden soll. Die Unrichtigkeit meiner Ansicht über den elektrischen Geruch glaubt Hr. S. durch die einfache Thatsache darzuthun, daß der Geruch nach *merklicher Zeit* noch fort dauert. Dem ist aber nicht also. Große Flaschen, in welche die Elektrizität so lange einströmte, bis der Geruch sehr stark war, und die rasch verschlossen worden sind, hatten nach sehr kurzer Zeit allen Geruch verloren.

Ich gönne Hrn. S. gern die Beruhigung, die er am Schlusse seiner Beleuchtung in der Versicherung zu haben scheint, daß wenn ihm seine eigenen neueren Versuche nicht die Grundlosigkeit seiner früheren Ansicht über das Ozon als Bestandtheil des Stickstoffs dargethan hätte, meine Arbeit es nicht bewirkt haben würde, so wie in der Aeußerung: »wenn man Andern begangene Irrthümer nachweisen will, so muß man nicht selbst in noch viel gröbere verfallen etc.« Dagegen kann ich es nicht unbemerkt lassen, daß Hr. S. sich gewaltig irrt, wenn er meint, ich dürfte jetzt, d. h. nach dieser seiner Beleuchtung, es selbst bedauern, das Amt eines Kritikers übernommen zu haben. Dem ist ganz und gar nicht also; vielmehr freue ich mich es gethan zu haben, indem ich nach *competenten Urtheilen* den Zweck einer solchen Beurtheilung, den Werth oder Unwerth einer Schrift darzustellen, vollkommen erreicht habe.

Breslau, den 30. Juli 1845.

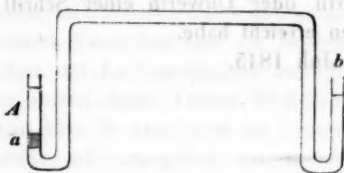
XIV. Ueber den Einfluss der Temperatur auf das Leitungsvermögen der Flüssigkeiten für galvanische Ströme; von C. F. Henrici.

(Briefliche Mittheilung.)

Harste, 15. Febr. 1845.

— Erlauben Sie mir gütigst, dafs ich Ihnen eine kurze Mittheilung über einen dem von Hrn. Ohm im 11. vorigjährigen Annalenhefte, S. 403, beschriebenen ähnlichen Versuch mache, welchen ich bereits vor einigen Jahren angestellt, aber in der Hoffnung, Vollständigeres ausführen zu können, noch nicht mitgetheilt habe.

Offenbar übt die Erwärmung der Flüssigkeiten einen zwiefachen Einfluss auf deren elektrisches Leitungsvermögen aus, indem sie einerseits ihre Dichtigkeit vermindert, andererseits ihre Zersetzbarkeit steigert. Es fragt sich also, welche von diesen beiden, in der fraglichen Beziehung einander entgegenstrebenden Wirkungen das Uebergewicht habe. Der Versuch, den ich zur Beantwortung dieser Frage unternahm, wurde mit einer viermal gebogenen, 30 Centim. langen und 8 Millim. weiten



Glaseröhre in folgender Weise angeordnet. In den Schenkel A wurde ein festschliessender Markpfropfen *a* hinabgeschoben, und sodann

der Raum über *a* mit Kupfervitriollösung, der Raum von *a* bis *b* mit Wasser, dem sehr wenig Schwefelsäure zugesetzt worden, gefüllt. In den Schenkel A wurde ein Kupferdraht, in den Schenkel B ein Eisendraht gesenkt; die Polarisation war also möglichst ausgeschlossen. Der

mittlere horizontale Theil der Röhre wurde in einen mit Lehm ausgefüllerten Halbcylinder von Blech eingedrückt, und unter diesem eine Weingeistflamme angebracht. Die beiden Drähte waren durch ein Galvanometer mit einander verbunden.

Der Strom dieser Kette war von einer ungewöhnlichen Constanz; die Galvanometernadel änderte ihren Stand während mehrer Stunden nicht um $\frac{1}{10}$ Grad. Es konnte also zur Erwärmung geschritten werden. Sobald diese merklich wurde, stellte sich eine sehr langsame Zunahme der Ablenkung ein, und als ein angebrachtes Thermometer von 17° auf 80° gestiegen war, war die Galvanometernadel von 38° auf 41° fortgerückt. Hierauf wurde die Lampe fortgenommen und der Apparat sich selbst überlassen. Die Abkühlung bis zu der ursprünglichen Temperatur geschah sehr allmählig; als diese eingetreten war, stand die Nadel auf 39° . Es hatte mithin die Leitfähigkeit der Flüssigkeit durch die Erwärmung derselben eine bleibende Erhöhung erlangt, was wohl ohne Zweifel der eben dadurch bewirkten Austreibung der in der Flüssigkeit gelösten atmosphärischen Gase, welche sich in ziemlich zahlreichen kleinen Bläschen entwickelten, zuzuschreiben ist. Die späteren Versuche ergaben sämmtlich eine Steigerung der Ablenkung um 2° mit völliger Rückkehr der Nadel auf den Ausgangspunkt. Eine Verminderung der Ablenkung um 2° erfolgte dagegen, als ich nach eingetretener Abkühlung eine mit Kupfervitriollösung gefüllte und mit kupfernen Elektroden versehene Glasröhre von $12\frac{1}{2}$ Centim. Länge und $5\frac{1}{2}$ Millim. Weite in den Leitungsbogen einschaltete. Eine nun folgende Erwärmung auf 80° vergrößerte die Ablenkung wieder um 2° .

Obgleich sich auf die Ergebnisse dieses Versuchs keine eigentliche Berechnung gründen läßt, so habe ich doch mit einiger Wahrscheinlichkeit daraus schliessen zu dürfen geglaubt, daß das Leitungsvermögen der angewand-

ten Flüssigkeit durch deren Erwärmung von 17° bis 80° C. kaum auf das Anderthalbfache ihres Betrags bei der ersten Temperatur gesteigert worden sey.

XV. *Regenmenge in verschiedenen Höhen über dem Boden.*

Um dem Einwurf zu begegnen, als hätten bei seinen früheren Messungen auf dem Museum und dem Münster zu York (Ann., Bd. 33, S. 215; Bd. 38, S. 235, und Bd. 43, S. 422) diese Gebäude durch Abänderung der Windesrichtung und andere örtliche Einflüsse die mit der Höhe eingetretene Abnahme der Regenmenge herbeigeführt oder vergrößert, hat Hr. Phillips fünf registrirende Regenmesser gänzlich entfernt von Gebäuden in freier Luft errichtet und mehrere Jahre hindurch beobachtet. Die Auffanggefäße, denen er nach vielfältiger Erfahrung vorgezogen hatte eine Trichtergestalt zu geben, befanden sich in verschiedener Höhe über dem Boden, die Behälter zum Sammeln des Wassers dagegen unmittelbar auf diesem. Vom 9. Jan. bis zum 14. Oct. 1843 und dann vom 1. Jan. bis 2. Sept. 1844 lieferten diese Instrumente folgende Resultate:

Höhe über dem Boden.	1843.		Regenmenge. 1844.		Summe.
	Fuß.	Zoll.	Zoll.	Zoll.	
24		14,618	9,540		24,158
12		15,419	10,620		26,039
6		15,549	10,640		26,189
3		15,608	10,690		26,298
1½		15,619	10,940		26,559.

Diese Resultate bestätigen also in der Hauptsache die früheren; indess glaubt Hr. Ph. sich jedes Kommentars enthalten zu müssen, da er beabsichtigt die Beobachtungen vermannichfaltigt fortzusetzen. (*Report of the fourteenth Meeting of the British Assoc. etc., held at York, Sept. 1844. Notices p. 21.*)